

Vosswinckel, Dr. H., Taubenstr. 12, Berlin (durch Ferd. Tiemann und F. von Dechend);
 Thillot, Albert, Assist. a. chem. Labor. d. technolog. Inst. St. Petersburg (durch F. Beilstein und L. Jawein);
 König, Karl, Breslauerstr. 25 II,)
 Schmidt, Christoph, Invaliden-)
 strasse 86,) (durch O. Bergami und
 Schoeller, August, Marienstr. 9II,) A. Bistrzycki).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

26. v. Fehling, H., Neues Handwörterbuch der Chemie; fortgesetzt von C. Hell. Bd. V, Lfrg. 8 (Pinipikrin-Platinerz). Braunschweig 1888.
 134. Roscoe, H. E. und Schorlemmer, C., Ausführliches Lehrbuch der Chemie. IV. Band. Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate oder Organische Chemie; 2 Th., 3 Abthlg. Braunschweig 1888.

Noch heisst der Vorsitzende Hr. Prof. Emanuele Paternò aus Palermo als Gast im Kreise der Gesellschaft freundlichst willkommen.

Der Vorsitzende:
 A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:
 W. Will.
 I. V.

Mittheilungen.

287. Rob. Henriques: Ueber Spaltungen des Naphtalin- und des Benzolringes durch Oxydation.

(Eingegangen am 23. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hr. W. Will.)

Es sind in letzter Zeit, insbesondere in den Laboratorien von Zincke und von Hantzsch, eine ganze Reihe von Untersuchungen ausgeführt worden, die darauf abzielten, durch Sprengung des Naphtalin- und des Benzolringes entstehende Körper kennen zu lernen, die noch sämtliche oder doch nahezu sämtliche Kohlenstoffatome der Ausgangssubstanzen, diese aber nun nicht mehr in der ursprünglichen, ringförmigen Bindung enthalten. Zur Ausführung derartiger Spaltungen sind bisher wohl ausschliesslich die Halogene zur Hülfe genommen worden, und die erhaltenen neuen Substanzen waren demgemäss verhältnissmässig complicirte Halogenproducte, denen diese Halogene zu

entziehen nicht immer gelang. Dem gegenüber dürfte es vielleicht nicht ohne Interesse sein, einige Oxydationsproducte einfacher Naphtalinderivate kennen zu lernen, denen ich vor etwa Jahresfrist bei Ausführung einer Untersuchung rein technischer Natur begegnete, und bei denen noch nicht, wie bei der Phtalsäure, der eine Benzolring des Naphtalins, unter Austritt von zwei Molekülen Kohlensäure, bis auf zwei Carboxylgruppen, aboxydirt ist, sondern in denen noch mehrere der ursprünglichen Kohlenstoffatome unter Aufhebung der Ringbildung erhalten geblieben sind.

Behandelt man eine wässrige Lösung von α -Naphtolnatrium in zweckdienlicher Weise so lange mit Permanganat, als solches noch angegriffen wird, so entspricht die Menge des auf ein Molekül Naphtol zugeführten Sauerstoffs fast genau 7 Atomen. Es wurde ferner in dem Reactionsproduct die Menge der abgespaltenen Kohlensäure bestimmt und diese annähernd gleich einem Molekül gefunden. Phtalsäure war dagegen unter diesen Umständen fast gar nicht gebildet worden. Es lag deshalb der Gedanke nahe, dass ein anderes, zwischen dem Ausgangskörper und der Phtalsäure in der Mitte liegendes Oxydationsproduct entstanden sein könne, das sich dem Oxydationsmittel gegenüber in alkalischer Lösung beständig verhält. Säuert man nun in der That die Lösung, wie sie nach Einwirkung des Permanganats und dem Abfiltriren des gebildeten Braunsteins entsteht, mit Schwefelsäure an und fügt nach dem vollständigen Entweichen der Kohlensäure einen Theil des in der ersten Reactionsphase gebildeten Mangansuperoxyds wieder zu, so beginnt von Neuem eine heftige Kohlensäureentwicklung, und jetzt ist Phtalsäure in fast quantitativer Menge entstanden, wie folgende nähere Schilderung des Versuchs zeigen mag.

100 g α -Naphtol wurden mit 28 g Natronhydrat in Wasser gelöst, die Lösung auf 10 L verdünnt und in einem mit Rührwerk versehenen Kessel allmählich mit 500 g gepulvertem Kaliumpermanganat versetzt, während man Sorge trug, die bald auftretende heftige Erwärmung durch sorgfältiges Kühlen hintanzuhalten. Nach Beendigung der Reaction, die nur bei Zugabe der letzten Mengen des Oxydationsmittels etwas träge verläuft, wurde filtrirt, der Braunstein gut ausgewaschen, die gesammte Lauge auf etwa 1 L eingeengt und nun nach dem Erkalten mit Schwefelsäure übersättigt. Unter lebhafter Kohlensäureentwicklung schied sich eine geringe Menge gelblicher Flocken aus, von deren Natur weiter unten die Rede sein soll. Von diesen wurde abfiltrirt und die zum Sieden erwärmte Flüssigkeit so lange mit Braunstein in kleinen Portionen versetzt, als dieser gelöst wurde und eine Gasentwicklung noch stattfand. Nach Beendigung derselben lässt man erkalten, filtrirt die entstandene Säure, löst sie zur Reinigung nochmals in Soda und fällt sie wieder mit Säure aus. Es wurden so 95 g rohe Phtalsäure erhalten (Theorie 98.6 g), die durch

Destillation fast ohne Rückstand in reines, bei 128° schmelzendes Anhydrid übergang.

Es warf sich jetzt die Frage nach der Natur des bei der alkalischen Oxydation gebildeten Zwischenkörpers auf. Theoretisch konnte man dieselbe nach dem Verlauf der Reaction mit einiger Sicherheit schon vorhersagen. Aus 1 Mol. Naphtol waren unter Zuführung von 7 Mol. Sauerstoff 1 Mol. Kohlensäure und höchst wahrscheinlich mit demselben 1 Mol. Wasser gebildet. Es könnte demnach der Process nach der Gleichung verlaufen:



Die Formel $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_5$ würde aber nur eine Auslegung vertragen, nämlich als $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$: es müsste sich *o*-Carboxyphenylglyoxylsäure bilden.

Das ist nun auch in der That der Fall, und es gelang auf folgende Weise, dieselbe zu fassen. Die saure wässrige Lösung, wie sie nach der Einwirkung des Permanganats auf Naphtol, nach dem Abfiltriren der Manganverbindungen und nach dem Ansäuern, hier zweckmässig mit Salzsäure, entsteht, wurde zur Trockne gebracht, mit Alkohol extrahirt, dann das Extractionsmittel verdampft und das zurückbleibende Oel in wässriger Lösung mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Aus der so entstehenden Lösung von Barytsalzen krystallisirten in erheblicher Menge ziemlich schwer lösliche, noch schwach braun gefärbte radial gestellte Krystallschüppchen aus, die nach mehrmaliger Krystallisation aus Wasser rein weiss erhalten und nunmehr der Analyse unterworfen wurden.

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_5\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
H_2O 9.86	10.18 pCt.
Ba 37.54	37.62 »

Die aus dem Barytsalz dargestellte, in Wasser äusserst leicht lösliche Säure, wurde zuerst als ein Oel erhalten, das allmählich im Exsiccator zu harten Krystallen erstarrte.

Die *o*-Carboxyphenylglyoxylsäure ist schon früher mehrmals gewonnen worden. Zincke und Breuer¹⁾ erhielten sie durch Oxydation eines aus dem Kohlenwasserstoff $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$ entstehenden Oxychinons und später wurde sie näher von Scherks²⁾ beschrieben, der sie durch Oxydation aus Hydrindonaphtencarbonsäure gewann.

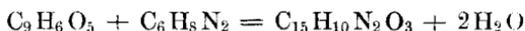
Der genauen Beschreibung des letztgenannten Autors habe ich wenig hinzuzufügen: Aus der Lösung des Barytsalzes fällt salpetersaures Silber ein schwer lösliches, beim Kochen sich rasch bräunendes

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 226, 54.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 378.

Silber-, essigsäures Blei ein fast unlösliches Bleisalz. Das Kupfersalz ist leicht löslich, das Natronsalz so leicht, dass seine Krystallisation nur schwer gelingt. — Die freie Säure reducirt ammoniakalische Silberlösung nicht. Sie ist nur unter starker Zersetzung destillirbar. Dabei entsteht, wie bereits früher constatirt wurde, Phtalsäureanhydrid. Glatt entsteht derselbe Körper, und zwar unter Abspaltung von Kohlenoxyd bei Erhitzen der Säure mit Schwefelsäure auf 130—150°. Gegen Permanganat ist die Säure in alkalischer Lösung in der Kälte beständig; in der Hitze entseht langsam Phtalsäure. In saurer Lösung geht diese Oxydation sehr leicht von Statten.

Eine äusserst charakteristische Verbindung bildet die *o*-Carboxylphenylglyoxylsäure mit Phenylhydrazin. Dieselbe fällt in hellgelben Flocken aus beim Erwärmen einer Lösung der Säure mit salzsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade und bildet sich nach der Gleichung:



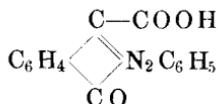
Durch Waschen mit Alkohol erhält man die Verbindung vollkommen rein und weiss.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{15}H_{10}N_2O_3$	Gefunden ¹⁾
C	67.67	67.90 pCt.
H	3.75	4.04 »
N	10.49	10.70 »

Wie die übrigen orthocarboxylirten Ketonsäuren²⁾ vereinigt sich also auch unsere Säure mit Phenylhydrazin unter innerer Anhydridbildung.

Die Anhydro-Phenylhydrazin-*o*-carboxylphenylglyoxylsäure von der Formel



(ich verzichte einstweilen darauf, diesen barbarischen Namen durch einen kürzeren zu ersetzen) schmilzt bei 214—215°. Sie ist schwer löslich in Wasser, Aether und kaltem Alkohol und Eisessig, etwas leichter in Benzol und Chlorform, ziemlich leicht in heissem Alkohol und heissem Eisessig. Sie krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in kurzen farblosen Nadelchen. Ammoniakalische Silberlösung wird nicht reducirt. Mit concentrirter Schwefelsäure auf 70—80° erwärmt,

¹⁾ Ich verdanke diese wie die folgenden Verbrennungen der Güte des Hrn. Dr. S. Kleemann, der dieselben von Schülern des organ. Laboratoriums der technischen Hochschule in Charlottenburg ausführen liess.

²⁾ Vgl. Roser, diese Berichte XVIII, 802.

säure reicheren Säure analog. Ammoniakalische Silberlösung reducirt auch er nicht.

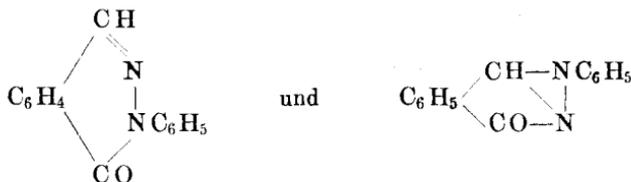
Die reine Verbindung lässt sich ohne jede bedeutendere Zersetzung destilliren, erhält man sie indessen für längere Zeit im Sieden, vor allem bei Gegenwart fremder Substanzen, so tritt allmählich eine Veränderung ein. Destillirt man nun schliesslich über und krystallisirt aus Alkohol um, so erhält man als ersten Krystallanschluss kleine, noch schwach gelbliche Nadeln, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig gereinigt, bei 203° schmelzen und nichts anderes sind, als Phtalanil, wie aus folgenden Analysen hervorgeht:

Ber. für	$C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > NC_6H_5$	Gefunden	
C	75.34	75.41	75.85 pCt.
H	4.04	4.31	4.60 »

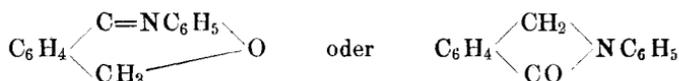
Es ist also die Imidgruppe durch Sauerstoff ersetzt worden. Die Reaction, in der dieses eintritt, scheint indessen eine complexe zu sein; Ammoniakentwicklung konnte nicht wahrgenommen werden.

Um das Phtalanil noch näher zu characterisiren, wurden seine Spaltungsproducte einerseits mit Schwefelsäure, andererseits mit Natronlauge untersucht; in beiden Fällen wurden nur Anilin und Phtalsäure erhalten.

Was nun die nähere Constitution der Hydrazinverbindung der Phtalaldehydsäure angeht, so kommen in erster Linie zwei Formel in Frage, nämlich

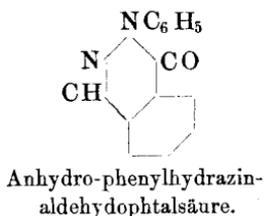
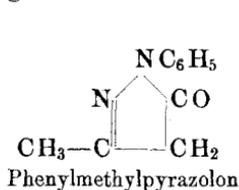


Von diesen bevorzugt Racine die zweite, und zwar deshalb, weil es ihm gelang, durch Reduction des Körpers ein Stickstoffatom zu eliminiren und Phenylphtalimidin von der Formel

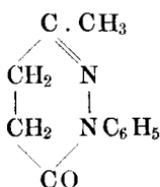


zu gewinnen. Mir scheint die Entstehung dieses Körpers, der sich die eben erwähnte Entstehung von Phtalanil eng anschliesst, durchaus nicht das zu beweisen, was Racine aus ihr folgern will, vielmehr möchte ich, hauptsächlich aus Analogiegründen, die Formel 1 vorziehen. Die-

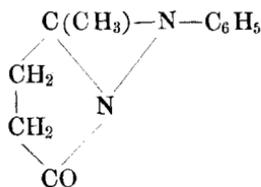
selbe würde übrigens sich den Knorr'schen Formeln der Pyrazolon-derivate in gewisser Hinsicht anschliessen:



In noch nähere Beziehung tritt die Substanz zu der von Fischer beschriebenen Anhydro-phenylhydrazinlävulinsäure von der Formel:



resp.



Da dieser Substanz antiseptische Eigenschaften nachgerühmt werden, so hatte Hr. Prof. Naunyn die Güte, die Hydrazinderivate der Carboxyphenylglyoxyssäure und der Phtalaldehydsäure auf ihr physiologisches Verhalten zu untersuchen; die Substanzen erwiesen sich indessen als wirkungslos.

In ihrer Phenylhydrazinverbindung hat man nun ein ausgezeichnetes Mittel, um die Carboxyphenylglyoxyssäure unter den Oxydationsproducten des Naphtols sofort zu fassen. In der That braucht man nur die Flüssigkeit, wie man sie nach der alkalischen Oxydation des Naphtols, dem Filtriren von den Manganverbindungen und dem Ansäuern erhält, mit salzsaurem Phenylhydrazin in einer Schale auf dem Wasserbad zu erwärmen, um die Verbindung zu erhalten. Nach kurzem Erwärmen schon, das man allerdings zur Vollendung der Reaction längere Zeit fortsetzen muss, füllt sich das Gefäss mit hellgelben flockigen Nadelchen, die, falls die Oxydation richtig geleitet worden ist, aus der fast reinen Phenylhydrazinverbindung bestehen. Gut thut man, die Reaction in stark saurer Lösung vorzunehmen, da sich die Verbindung sonst leicht ölig und unrein ausscheidet und dann erst allmählich erstarrt. Auffallender Weise wird indessen der Körper aus dem Naphtol durchaus nicht in theoretischer Menge gebildet, während dies mit der durch eine weitergehende Oxydation entstehenden Phtalsäure, wie wir oben sahen, sehr wohl der Fall ist. Aus 100 g Naphtol wurden nur 70 g der Hydrazinverbindung erhalten. Ob der Verlust

nur der Bildung des Hydrzinkörpers zuzuschreiben ist, oder ob durch die alkalische Oxydation des Naphtols noch andere Säuren gebildet werden, die ebenfalls bei saurer Oxydation Phtalsäure ergeben, mag dahin gestellt bleiben.

Bei der früheren Schilderung des Verlaufs der Oxydation vom Naphtol war bereits der gelblichen Flocken Erwähnung gethan, die sich beim Ansäuern der alkalischen Lösung der Oxydationsproducte unterschieden. Zur Reinigung wurden dieselben mehrfach mit Eisessig und mit Alkohol ausgekocht, worin sie so gut wie unlöslich sind. Die so gereinigte Substanz stellt ein schneeweisses Pulver dar, das in allen üblichen Lösungsmitteln nur äusserst schwer sich löst. Nur in Alkalien löst sie sich als starke Säure mit grösster Leichtigkeit.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{10}H_7O_4$	Gefunden	
C	62.83	62.87	62.50 pCt.
H	3.66	3.71	3.64 »

Die Säure schmilzt unter Kohlensäureabspaltung bei 246° . Sie verbindet sich nicht mit Brom, reducirt ammoniakalische Silberlösung nicht und giebt mit Resorcin Fluoresceinreaction. Von sauren Oxydationsmitteln wird sie nur schwer angegriffen, mit Permanganat in alkalischer Lösung behandelt geht sie in Carboxyphenylglyoxylsäure über.

Das Natronsalz ist äusserst leicht löslich und wenig krystallisationsfähig. Auch das Barytsalz ist sehr leicht löslich, krystallisirt aber gut aus Wasser in kleinen Schüppchen.

	Ber. für $(C_{10}H_6O_4)_2Ba$	Gefunden
Ba	26.50	26.36 pCt.

Mit Bleiessig und Silbernitrat fallen schwer lösliche Niederschläge.

Aus den angeführten Daten geht hervor, dass die neue Säure noch sämtliche Kohlenstoffatome des Naphtols, eines davon aber in Form einer abspaltbaren Carboxylgruppe enthält, dass also der Naphtalinring bereits gelöst ist, und dass ferner die Säure in einer gewissen Beziehung zur Phtalsäure steht (Fluoresceinreaction). Ihre Formel löst sich auf in $C_6H_4(C_3H_2O_2)CO_2H$, und man könnte auf die Vermuthung kommen, dass der Rest $C_3H_2O_2$ ähnlich gebildet sei, wie in den bereits bekannten Hydrindonaphtenderivaten, wenn nicht eine nähere Untersuchung der Säure ergeben hätte, dass ihre Formel zu verdoppeln und mithin $C_{20}H_{14}O_8$ zu schreiben sei.

Dies ergibt schon die Analyse ihrer Hydrazinverbindung. Durch Behandeln der Säure mit salzsaurem Phenylhydrazin in wässriger Lösung kann dieselbe nicht erhalten werden. Auch beim Kochen der Säure mit einer alkoholischen Lösung von Phenylhydrazin

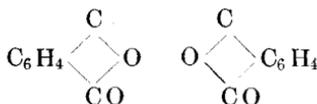
ist die Bildung nur eine unvollkommene. Es hat sich vielmehr gezeigt, dass Phenylhydrazin stets im Ueberschuss zugegen sein muss. Auf folgende Weise gelingt die Darstellung leicht. Zu einer kochenden alkoholischen Lösung von Phenylhydrazin trägt man die Säure in kleinen Portionen dergestalt zu, dass man erst dann eine neue Menge hinzufügt, wenn die vorige vollständig in Lösung gegangen ist. Ist alles gelöst, so giesst man in Wasser, säuert mit Salzsäure an und filtrirt die ausgefallene Hydrazinverbindung. Durch Krystallisation aus Benzol erhält man sie in kleinen farblosen, bei 175° unter Zersetzung schmelzenden Nadelchen. In Alkohol ist sie äusserst leicht, in Benzol weniger, in Wasser nicht löslich. Sie reducirt alkalische Silberlösung. In Alkalien und kohlen sauren Alkalien löst sie sich erst nach längerem Kochen, fällt aber dann nicht mehr mit Säuren aus. Eine Carboxylgruppe enthält also die ursprüngliche Hydrazinverbindung nicht mehr; ebenso wird es unwahrscheinlich, dass die Säure $C_{20}H_{14}O_8$ eine Ketongruppe enthält.

Das Hydrazid bildet sich nach der Gleichung:



Ber. für $C_{26}H_{18}N_2O_6$	Gefunden
N 6.17	5.75 pCt.

Ebenso deutlich, wie die Zusammensetzung ihres Hydrazids, weist das Verhalten der neuen Säure beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt darauf hin, dass ihr die verdoppelte Formel: $C_{20}H_{14}O_8$ zukommt. Wie schon erwähnt, tritt hierbei eine heftige Kohlensäureentwicklung ein. Ist dieselbe beendet, so löst man das beim Erkalten krystallinisch erstarrende Rohproduct in Alkohol. Dabei bleibt neben verkohlter Masse eine Substanz in nicht sehr erheblicher Menge zurück, die sich in allen üblichen Lösungsmitteln als schwer löslich erweist, aus viel Eisessig indessen in kurzen Nadelchen krystallisirt. Bequemer reinigt man sie durch Sublimation. Man erhält dann Nadeln, die erst oberhalb der Quecksilberthermometergrenze schmelzen, und die sich mit einem bereits bekannten Körper identificiren liessen: dem Diphtalyl von der wahrscheinlichen Constitutionsformel:



Ber. für $C_{16}H_8O_4$	Gefunden
C 72.73	72.51 pCt.
H 3.33	3.14 »

Das Hauptreactionsproduct erhält man indessen aus der alkoholischen Lösung in sehr schönen, ringsum ausgebildeten, etwas bräunlichen Krystallen, die man zweckmässig aus Eisessig umkrystallisirt.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{19}H_{10}O_6$	Gefunden	
C	68.26	68.21	68.24 pCt.
H	2.99	3.02	2.72 »

Die neue Substanz schmilzt bei $162-163^{\circ}$, scheint dabei aber eine Umwandlung zu erleiden, denn die einmal geschmolzene und dann wieder erstarrte Masse schmilzt bei erneutem Erhitzen bedeutend höher. In dem Körper $C_{19}H_{10}O_6$ ist eine Carboxylgruppe nicht mehr vorhanden, trotzdem er aus der zweibasischen Säure $C_{20}H_{14}O_8$ unter Austritt von nur 1 Mol. Kohlensäure entstanden ist, dagegen scheint derselbe das Lacton einer Säure zu sein, da er beim Erwärmen mit ätzenden, nicht mit kohlen-sauren Alkalien in Lösung geht. Der Körper zeigt die Fluoresceinreaction. Gebildet ist er wohl nach der Gleichung: $C_{20}H_{14}O_8 = CO_2 + 4H + C_{19}H_{10}O_6$.

Der entweichende Wasserstoff konnte indessen nicht nachgewiesen werden; auch muss betont werden, dass die Zahl der Wasserstoffatome in den beiden neuen Körpern $C_{20}H_{14}O_8$ und $C_{19}H_{10}O_6$ keineswegs ganz sicher steht, da einerseits die Analyse bei den grossen Moleculargewichten hierfür wenig maassgebend ist, andererseits Mangel an Substanz und an Zeit ein näheres Studium der Körper bisher verhinderte.

Der Versuch, die Säure $C_{20}H_{14}O_8$ durch Zuführung von nur 3 Atomen Sauerstoff zu einem Molekül Naphtol in grösserer Menge zu erhalten, ergab, dass hierbei diese Säure überhaupt nicht entsteht, dass dagegen schon in diesem Stadium der Oxydation eine erhebliche Menge Carboxyphenylglyoxylsäure (nachgewiesen als Hydrazinverbindung) gebildet ist.

Ich kehre nun nochmals zu der Phenylhydrazinverbindung der Carboxyphenylglyoxylsäure zurück. Man gewinnt dieselbe auf die oben angegebene Weise leicht rein, falls man das α -Naphtol richtig oxydirt hat und vornehmlich die Temperatur während der Oxydation nie hat höher als etwa auf $35-40^{\circ}$ steigen lassen. Arbeitet man indessen ohne Kühlung, so verläuft die Reaction sehr wenig glatt und man erhält nach dem Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit direct eine nicht unbedeutende Menge Phtalsäure. Setzt man nun, ohne darauf Rücksicht zu nehmen, sofort salzsaures Phenylhydrazin hinzu, wie das in einem Fall geschah, so erhält man keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch verschiedener Körper, die auf folgende Weise getrennt wurden:

Das Rohproduct wurde mit kaltem Ammoniak im Ueberschuss behandelt. Dabei blieb ein Körper in beträchtlicher Menge ungelöst, der, durch zweimaliges Krystallisiren aus Eisessig gereinigt, in langen gelblichen Nadeln oder flachen Prismen erhalten wurde.

Er schmilzt bei 181—182°, ist in heissem Alkohol ziemlich schwer, etwas leichter in heissem Eisessig löslich und hat weder saure, noch basische Eigenschaften. Dagegen löst er sich nach längerem Kochen in Alkalien. Ammoniakalische Silberlösung reducirt er leicht schon in der Kälte. Die Analyse ergab:

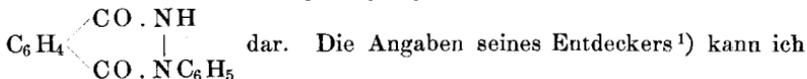
Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_2$	Gefunden
C 70.59	70.73 pCt.
H 4.21	4.46 »
N 11.76	12.05 »

Ueber die Natur des Körpers konnte nicht lange ein Zweifel bestehen. Er ist nichts anderes als Anilphtalimid, entspricht mithin der Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{<} \end{matrix} \text{N} \cdot \text{NHC}_6H_5$ und ist durch Einwirkung des Phenylhydrazins auf die gebildete Phtalsäure entstanden.

Die Lösung der Ammoniaksalze, von denen das Anilphtalimid abfiltrirt war, wird nun zur Trockne gebracht und dann nochmals mit Wasser aufgenommen. Dabei bleibt wiederum ein Theil ungelöst; es hatte also ein Theil des Ammoniaksalzes durch das Eindampfen seine Basis verloren, und die Säure war zurückgebildet worden. Die so gewonnene Substanz wurde mehrere Male aus Alkohol krystallisirt und so in schön ausgebildeten, schwach röthlichen, bei 210° schmelzenden Krystallen gewonnen, die bei der Analyse ergaben:

Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_2$	Gefunden	
C 70.59	70.22	70.74 pCt.
H 4.21	4.44	4.58 »
N 12.76	11.94	12.40 »

Auch diese Substanz entspricht also der Formel $C_{14}H_{10}N_2O_2$ und stellt in der That das andere, schon bekannte Hydrazid der Phtalsäure, das Phtalphenylhydrazid von der Constitution



durchweg bestätigen. Von charakteristischen Verschiedenheiten von seinem Isomeren möchte ich als wichtig hervorheben: erstens seine saure Natur, die es zur Bildung von Salzen befähigt, und zweitens, dass es nicht, wie jenes, ammoniakalische Silberlösung reducirt, trotzdem auch in ihm nur drei der Wasserstoffatome des Phenylhydrazins ersetzt sind. Wo diese Reductionsfähigkeit von Hydrazinderivaten vorhanden ist, und wo nicht, das dürfte noch einmal näher festgestellt

¹⁾ Hötte, Journ. für prakt. Chem. 35, 265; vergl. diese Berichte XX, Ref. 255.

werden. Ich verschiebe es einstweilen, aus meinen diesbezüglichen, naturgemäss beschränkten Erfahrungen eine Regel extrahiren zu wollen.

Die Bildung der beiden Hydrazide der Phtalsäure unter den gegebenen Umständen, also in wässrigen Lösungen, ist immerhin eine recht bemerkenswerthe und meines Wissens vollständig neue, da für die Bildung der Säurederivate des Phenylhydrazins bisher die Abwesenheit von Wasser als unerlässlich galt. Ich habe deshalb diese Bildung durch einen directen Versuch constatiren zu müssen geglaubt. Kocht man Phtalsäure in concentrirter wässriger Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin, so geht die Vereinigung nur sehr langsam vor sich. Am besten verfährt man so, dass man die wässrige Lösung auf dem Wasserbad langsam zur Trockne bringt und dann wiederum Wasser zufügt. Alsdann bleiben beträchtliche Mengen Substanz ungelöst und auch hier sind dann beide Hydrazide entstanden. Von diesen tritt immer das Anilphtalimid in vorwiegender Masse auf, ohne dass aber die Quantität des anderen Isomeren eine allzu unbedeutende ist. Die Trennung der beiden erfolgte auch hier mit Ammoniak.

Hat man die Hydrazinverbindung der Carboxyphenylglyoxylsäure von den Phtalsäurederivaten getrennt, so hat ihre Reindarstellung weiter keine Schwierigkeiten. Man fällt sie aus der ammoniakalischen Lösung und kocht so lange mit kleinen Quantitäten von Alkohol aus, bis der Körper fast farblos ist. Alsdann ist er annähernd chemisch rein.

Es mag hier noch ergänzend erwähnt werden, dass ich beim Destilliren des soeben näher characterisirten Gemisches von Hydrazinverbindungen neben verhältnissmässig wenig Anhydrophenylhydrazinaldehydphthalsäure grössere Mengen von Phtalanil erhielt. Die Bildung dieses Körpers kann nach dem früher Erwähnten nicht weiter befremden. Doch fand ich bei dieser Gelegenheit, dass auch die Hydrazine der Phtalsäure bei längerem Erhitzen auf Siedetemperatur eine Zersetzung erleiden und dass auch aus ihnen sich Phtalanil bildet. Ueber die Art der hierbei verlaufenden Reaction vermag ich Näheres nicht anzugeben.

Es lag nun nahe, zu untersuchen, wie sich andere einfache Naphtalinderivate der Einwirkung alkalischer Permanganatlösung gegenüber verhalten möchten. Dabei hat sich herausgestellt, dass hierbei ebenso wie α - auch β -Naphtol und ebenso endlich α - und β -Naphtalinsulfosäure zur selben *o*-Carboxyphenylglyoxylsäure führen. Die Säure wurde wiederum an ihrer charakteristischen Hydrazinverbindung erkannt. Doch war bei keiner dieser Substanzen die Ausbeute an derselben so gut wie beim α -Naphtol, auch gelang es keineswegs, aus ihnen durch aufeinander folgende alkalische und saure Oxydation eine so hohe Ausbeute an Phtalsäure zu erzielen, wie in

dem früher erörterten Falle. Aus den Sulfosäuren wird die Sulfo-
gruppe in Form von Schwefelsäure nur zum Theil abgespalten
und es entstehen neben Carboxyphenylglyoxylsäure resp. Phtalsäure
sulfonirte Producte. Aus den Naphtylaminen gelang es über-
haupt nicht, mit Permanganat ein Oxydationsproduct zu erhalten,
ebensowenig aus Bisstitutionsproducten des Naphtalins. Doch
dürften diesbezügliche weitere Untersuchungen sicher noch manch'
neues Resultat versprechen, ebenso, wie es wohl noch gelingen wird,
aus den Naphtolen und Naphtalinsulfosäuren durch Zuführung von
weniger Sauerstoff andere, neue Oxydationsstufen aufzufinden. In
geringer Menge hatte ich eine derartige Säure bereits unter Händen.
Dass allerdings, auch wenn die Oxydation keine bis an's Ende ge-
führte war, dennoch mit Vorliebe sich die Carboxyphenylglyoxylsäure
bildet, das ist bereits oben angeführt worden.

Dagegen wird es kaum gelingen, das Permanganat durch andere
Oxydationsmittel zu versetzen. Wenigstens haben meine darauf ge-
richteten Versuche keinen Erfolg gehabt. Eine Oxydation der Naphtole
in saurer Lösung führt zu wenig erfreulichen gelben Schmierem, und
von alkalischen Oxydationsmitteln waren die meisten anderen über-
haupt ohne Einwirkung. Mit Kaliummanganat gelingt es nur, dem
Naphtol etwa 3 Atome Sauerstoff zuzuführen. Leider erlaubt es mir
meine Zeit nicht, die Untersuchung in der angedeuteten Richtung fort-
zusetzen.

Zum Schluss seien noch die wenigen Resultate angeführt, die ich
bei der Oxydation des gewöhnlichen Phenols erhalten habe. Auch
hier muss ich aus Zeitmangel auf die weitere Fortführung der Unter-
suchung verzichten, so interessante Ergebnisse dieselbe auch ver-
sprechen mag.

Fügt man zu einer stark verdünnten Lösung von Phenol in
Wasser allmählich unter Umschütteln Permanganat, so tritt bald starke
Erwärmung ein. Erst nachdem soviel Kaliumpermanganat zugefügt
ist, als etwa 3 Atomen Sauerstoff entspricht, beginnt die Bildung von
Kohlensäure und erst dann ist sämtliches Phenol verschwunden.
Destillirt man jetzt nach dem Abfiltriren und Ansäuern mit Wasser-
dampf, so geht eine flüchtige Säure in nicht sehr bedeutender Menge
über, die bisher nicht näher untersucht wurde. Im Rückstand befindet
sich dagegen in ganz erheblicher Menge Oxalsäure, die einerseits
in Form ihres unlöslichen Kalksalzes, andererseits in der des leicht
krystallisirenden, sauren Kalisalzes isolirt, und in der letzten auch
analysirt wurde.

Ber. für $C_2H_2O_4K$

K 30.63

Gefunden

30.20 pCt.

Auch die freie Säure wurde dargestellt und identificirt.

Dieses Auftreten von Oxalsäure tritt auch schon ein, bevor eine Spur von Kohlensäure sich gebildet hat, und bevor alles Phenol verschwunden ist. Es scheint also, dass die Oxydation des Phenolmoleküls damit beginnt, dass zwei Kohlenstoffatome in Form von Oxalsäure abgespalten werden.

Näher verfolgt wurde ein Versuch, in dem 50 g Phenol mit 330 g Kaliumpermanganat, entsprechend 6 Atomen Sauerstoff, in der Kälte behandelt wurden. Es waren hier 26.67 g = 1.14 Molekül Kohlensäure gebildet worden; ferner wurden noch 45 g oxalsaurer Kalk gewonnen. Aus der angesäuerten Mutterlauge desselben konnte in geringer Menge eine Säure mit Aether ausgeschüttelt werden, die sich durch ihren Schmelzpunkt, sowie durch ihre übrigen charakteristischen Eigenschaften als Salicylsäure erwies. Diese Entstehung von Salicylsäure durch Oxydation von Phenol stellt sich der Bildung von Phtalsäure durch Oxydation von Benzoësäure an die Seite.

Dies die wenigen Resultate, die bisher bei dem Studium der Oxydation des Phenols erhalten werden konnten, und die hoffentlich von anderer Seite vervollständigt werden.

Fabrik von Kunheim & Co., Nieder-Schönweide
bei Berlin.

288. Victor Meyer und Eduard Riecke: Nachtrag zu der Abhandlung: »Einige Bemerkungen über das Kohlenstoffatom und die Valenz«¹⁾.

(Eingegangen am 5. Mai.)

In unserer, in der Ueberschrift genannten Abhandlung findet sich ein Passus, welcher, wie wir nachträglich bemerken, zu Missverständnissen Anlass geben kann. Solche werden indessen, wie wir glauben, völlig beseitigt, wenn auf S. 951 Zeile 18 von oben, in dem Satz: »Die Dipole seien freidrehbar um ihre Mittelpunkte« zwischen »seien« und »freidrehbar« eingeschaltet wird: »unter dem Einflusse gewisser chemischer Eingriffe.«

Wir bitten daher den Leser, diese Einschaltung vornehmen zu wollen.

Göttingen, den 4. Mai 1888.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 946.