

kalk lieferte ein negatives Resultat in Folge eintretender tieferer Zersetzung. Erhitzt man dagegen das trockene Silbersalz oder Bleisalz, so tritt ein dem Diphenyl im Geruch ähnlicher öliger Körper auf, der die gesuchte Substanz zu sein scheint.

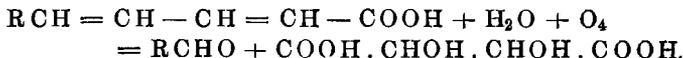
Hrn. Dr. A. Förster bin ich für die Unterstützung bei den beschriebenen Versuchen zu bestem Dank verpflichtet.

280. O. Doebner: Ueber die Bildung inactiver Weinsäure durch Oxydation des Phenols mit Permanganat.

(Eingegangen am 15. Mai.)

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Halle.]

Durch eine vor Kurzem mitgetheilte Untersuchung¹⁾ habe ich nachgewiesen, dass eine Reihe ungesättigter Säuren von der allgemeinen Formel $RCH=CH-CH=CH-COOH-$ die Cinnamencylacrylsäure, Piperinsäure und Sorbinsäure — durch Permanganat bei niederer Temperatur in Traubensäure und einen Aldehyd gespalten wird im Sinne der Gleichung:



Diese Zerlegung lässt über die Structur jener Säuren keinen Zweifel, sie deutet das Vorhandensein zweier doppelt gebundener Kohlenstoffpaare $-CH=CH-$ an, von denen das eine gespalten, das andere durch Anlagerung von Hydroxylgruppen in die Gruppe $-CHOH \cdot CHOH-$ übergeführt wird.

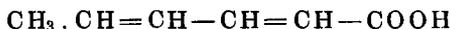
Da die Traubensäure nach Kekulé und Anschütz²⁾ durch Oxydation der Fumarsäure mittelst Permanganat entsteht, während die Maleinsäure bei gleicher Behandlung in inactive Weinsäure übergeht, so erscheint der Schluss berechtigt, dass die Kohlenstoffkette $=CH-CH=CH-COOH$, aus welcher die Traubensäure gebildet wird, in jenen Säuren dieselbe Atomlagerung, wie die Fumarsäure besitzt. Die partielle Zerlegung durch Oxydation mit Permanganat ist demnach nicht nur ein sehr brauchbares Mittel zum Nachweis von Doppelbindungen, sondern sie dürfte auch Aufschlüsse über stereochemische Structurfragen liefern. Dieser Gedanke gab mir zu Versuchen Anlass, mittelst dieser Methode eine Spaltung des Benzolkerns

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2372.

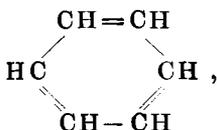
²⁾ Kekulé und Anschütz, diese Berichte XIII, 2150; XIV, 713.

zu bewirken, um dadurch neue Anhaltspunkte für die Frage nach der Constitution des Benzols zu gewinnen. Bekanntlich ist es hauptsächlich das von den ungesättigten Verbindungen der Fettreihe in vieler Beziehung abweichende Verhalten der Benzolderivate, welches Bedenken gegen der Richtigkeit der Kekulé'schen Benzolformel hervorgerufen hat. Der Nachweis, dass eine für ungesättigte Verbindungen charakteristische Reaction auch bei Benzolderivaten eintritt, muss als ein Argument zu Gunsten der Annahme von Doppelbindungen im Benzol angesehen werden.

Vergleicht man die Formel der Sorbinsäure

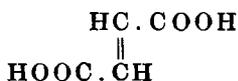


mit der Kekulé'schen Benzolformel

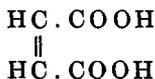


so tritt die verwandtschaftliche Beziehung einerseits in der Zahl der Kohlenstoffatome, andererseits in ihrer Verbindungsweise entgegen. Beiden ist die Kette $=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv$ gemeinsam, an welche sich in der Sorbinsäure die Aethylidengruppe $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{}$ in offener Kette, in dem Benzol die Gruppe $=\text{CH}-\text{CH}=\text{}$ in ringförmiger Bindung anschliesst.

In der Sorbinsäure besitzt, wie bereits erwähnt, jene Kette $-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv$ sehr wahrscheinlich die der Fumarsäure entsprechende Lagerung der Atome, da sie zu Traubensäure oxydirt wird, während die Aethylidengruppe $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{}$ in Form von Acetaldehyd bezw. Essigsäure sich abspaltet. Wenn man die auf der Voraussetzung stereochemischer Isomerie beruhenden Formeln der Fumarsäure



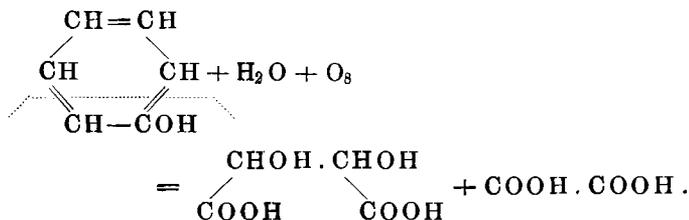
und Maleinsäure



adoptirt, so wird jene Kette $-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-$ im Benzol bei Annahme der Kekulé'schen Formel offenbar nicht die Configuration der Fumarsäure, sondern der Maleinsäure besitzen, und sie wird, wenn die Oxydation des Benzolkerns durch Permanganat analog derjenigen der Sorbinsäure verläuft, voraussichtlich nicht in Traubensäure, sondern in inactive Weinsäure übergehen, während die übrig bleibende Atomgruppe $=\text{CH}-\text{CH}=\text{}$ sehr wahrscheinlich als Oxalsäure sich loslösen wird.

Partielle Spaltungen des Benzolkerns mittelst Permanganat sind bisher nicht mit Erfolg ausgeführt worden, jedenfalls deshalb, weil die Oxydation unter Bedingungen vorgenommen wurde, bei denen eine totale Zerstörung bis zu den Endproducten erfolgte.

Um die Oxydation unter genau denselben Versuchsbedingungen wie diejenige der ungesättigten Säuren ausführen zu können, habe ich — da das Benzol selbst durch Permanganat in alkalischer Lösung kaum angegriffen wird — zunächst das Phenol der Oxydation unterworfen. Meine Versuche haben die vorher entwickelten theoretischen Voraussetzungen, welche aus der Kekulé'schen Benzolformel hergeleitet wurden, vollkommen bestätigt. Das Phenol wird thatsächlich in alkalischer Lösung durch Permanganat bei niedriger Temperatur in inactive Weinsäure und Oxalsäure gespalten. Die Zerlegung wird durch folgende Gleichung zur Anschauung gebracht:



Die Oxydation wurde in folgender Weise ausgeführt:

Je 10 g Phenol wurden mit Natronlauge neutralisirt und in 1 L Wasser gelöst. Zu dieser mit Eis auf 0—3° abgekühlten Lösung wurde eine auf dieselbe Temperatur abgekühlte Lösung von 40 g Kaliumpermanganat in 3 L Wasser allmählich zugesetzt. Es findet sofort Reduction des Permanganats unter tiefer Braunfärbung statt. Die Mischung wird mehrere Stunden sich selbst überlassen, bis das Mangansuperoxyd sich völlig abgesetzt hat, dann filtrirt, das Filtrat durch Eindampfen concentrirt. Die aus mehreren Operationen gewonnenen Lösungen wurden vereinigt und mit Salzsäure übersättigt. Unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure schied sich in geringer Menge eine braungelbe, amorphe Substanz ab, die abfiltrirt wurde und deren Zusammensetzung wegen ihrer nicht krystallinischen Beschaffenheit nicht festgestellt werden konnte.

Das Filtrat wurde mit Calciumcarbonat in der Wärme gesättigt, dann mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt und heiss filtrirt. Der ungelöst bleibende Theil erwies sich durch die Analyse als reines oxalsaures Calcium.

Aus dem Filtrat schied sich nach dem Erkalten ein Calciumsalz in wohlausgebildeten, würfelähnlichen Krystallen aus, die abfiltrirt wurden. Aus der weiter eingedampften Lösung wurde noch eine kleine Menge desselben Salzes gewonnen. Dieses Calciumsalz

wurde behufs völliger Reinigung nochmals in sehr verdünnter, heisser Salzsäure gelöst, die Lösung mit heissem Ammoniak und dann sofort mit heisser Essigsäure übersättigt. Es schied sich nunmehr das Salz absolut rein in farblosen, prismatischen Krystallen anscheinend des triklinen Systems aus. Dieselben haben sich durch die Analyse als identisch mit dem von Kekule und Anschütz¹⁾ näher beschriebenen Calciumsalz der inactiven Weinsäure erwiesen.

Das Calciumsalz ist bekanntlich das am meisten charakteristische Salz der inactiven Weinsäure und krystallisirt mit 3 Mol. Wasser, welche bei 170—180° entweichen.

In Folgendem sind die Resultate der Analysen des von verschiedenen Operationen herrührenden Salzes zusammengestellt:

- I. 0.4590 g des lufttrocknen Salzes verloren bei 170° 0.1008 g Wasser und gaben 0.1067 g Calciumoxyd.
- II. 0.4315 g verloren bei 170° 0.0990 g Wasser und gaben 0.1014 g Calciumoxyd.
- III. 0.8470 g verloren bei 180° 0.1922 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_4H_4O_6Ca + 3H_2O$	I.	II.	III.
3 H ₂ O	22.31	21.96	22.94	22.69 pCt.
Ca	16.53	16.60	16.78	— »

Die Elementaranalyse des bei 170° entwässerten Salzes gab folgende Werthe:

- I. 0.4172 g, mit Bleichromat verbrannt, lieferten 0.3872 g Kohlensäure und 0.0912 g Wasser.
- II. 0.3020 g gaben 0.0920 g Calciumoxyd.

	Berechnet für $C_4H_4O_6Ca$	Gefunden		
		I.	II.	
C	25.53	25.31	—	pCt.
H	2.13	2.43	—	»
Ca	21.28	—	21.75	»

Ein Theil des Calciumsalzes wurde behufs weiterer Identificirung der Säure mittelst Natriumcarbonat in das Natriumsalz verwandelt, die Lösung des letzteren durch Bleiacetat gefällt. Die aus dem Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff isolirte Säure Slib beim Eindampfen der wässerigen Lösung als eine allmählich erstarrende, syrupöse Masse zurück, die aus sehr wenig Wasser krystallisirte. Ihre Lösung wurde durch Gypslösung — zum Unterschied von der Traubensäure — nicht gefällt; sie zeigte ferner den Schmelzpunkt der inactiven Weinsäure von 140°. Die Lösung der Säure wurde im Polarisationsapparat geprüft und erwies sich als optisch inactiv.

¹⁾ Kekule und Anschütz, diese Berichte XIV, 715.

Was die Ausbeute an den verschiedenen Oxydationsproducten des Phenols betrifft, so wurden aus 90 g Phenol ausser Kohlensäure 5 g des erwähnten amorphen Oxydationsproducts, 24 g oxalsaures Calcium und 9 g reines Calciumsalz der inactiven Weinsäure gewonnen. Die reichliche Bildung von Kohlensäure deutet darauf hin, dass die Oxydation theilweise bis zu den Endproducten fortschreitet; es erklärt dies auch die relativ geringe Ausbeute an inactiver Weinsäure. Ein Theil derselben wird sehr wahrscheinlich auch sogleich weiter zu Oxalsäure oxydirt.

Die Bildung inactiver Weinsäure durch Oxydation des Phenols ist nicht ohne Analogie. Bekanntlich hat Kekulé¹⁾ gezeigt, dass die von Barth durch Oxydation des Brenzcatechins mittelst salpetriger Säure erhaltene sogenannte Carboxytartronsäure nichts anderes als Dioxyweinsäure (Tetraoxybernsteinsäure) ist. Man hätte dementsprechend auch die Bildung einer Monoxyweinsäure aus Phenol erwarten können. Indess die Spaltung des Benzolkerns durch Permanganat findet jedenfalls zwischen zwei Paaren von Kohlenstoffatomen statt, mit deren einem die Hydroxylgruppe des Phenols verbunden ist.

Die Zerlegung des Phenols in inactive Weinsäure und Oxalsäure lässt sich durch die auch durch die Untersuchungen von Baeyer's und anderer Forscher sehr unwahrscheinlich gewordene Prismenformel und Diagonalformel des Benzols kaum erklären, dagegen liefert sie eine unverkennbare Bestätigung der Kekulé'schen Benzolformel, da sie die vollkommenste Analogie mit der Spaltung der ungesättigten Säuren mit mehreren Doppelbindungen durch Permanganat darbietet. Wenn man überhaupt aus gleichartigem Verhalten auf gleichartige Structur schliessen darf, so deutet diese Reaction das Vorhandensein dreier Doppelbindungen im Phenol an, von denen zwei total gesprengt werden, indem, wie bereits dargelegt wurde, das eine Kohlenstoffpaar als Oxalsäure, die übrigen Kohlenstoffatome als inactive Weinsäure sich abspalten. — Ich bin mit Versuchen beschäftigt, die Zerlegung auch anderer Benzolderivate durch Permanganat zu bewerkstelligen.

¹⁾ Kekulé, Ann. Chem. Pharm. 221, 230.