

Über die Oxydation des β -Naphthols zu *o*-Zimmt-carbonsäure

von

Edmund Ehrlich und **Rudolf Benedikt**.

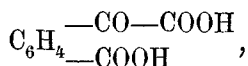
Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie
der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1888.)

Die Oxydation der Phenole in der Kalischmelze ist sehr schwer stets unter den gleichen Versuchsbedingungen durchzuführen, es gehört grosse Übung dazu, um befriedigende Ausbeute zu erhalten. Desshalb sind wir seit längerer Zeit bemüht, diese Reaction in wässriger Lösung auszuführen und haben zu diesem Zwecke auch eine Reihe von Versuchen mit Permanganat in alkalischer Lösung angestellt.

In dem eben ausgegebenen achten Hefte der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft macht Rob. Henriques einige Mittheilungen über denselben Gegenstand, wodurch wir uns veranlasst sehen, die Ergebnisse der Untersuchung des β -Naphthols schon jetzt mitzuthellen, obwohl dieselbe noch nicht vollständig abgeschlossen ist.

Henriques erhält sowohl aus α - als aus β -Naphthol *o*-Carboxyphenylglyoxylsäure



welche Verbindung ein Kohlenstoffatom weniger enthält als das Naphthol, während wir bei gemässigerer Oxydation zu Säuren gelangen, welche noch sämtliche Kohlenstoffatome des Naphthalinkernes enthalten, also zum Naphthol in der denkbar einfachsten Beziehung stehen.

Nach vielfacher Variation der Versuchsbedingungen blieben wir bei folgender Vorschrift stehen, welche noch die relativ besten Ausbeuten an den krystallisirbaren Producten liefert.

Zu einer Auflösung von 30g β -Naphthol und 30g Kalihydrat in 1l Wasser lässt man eine Lösung von 50g Kaliumpermanganat in 1l Wasser mittelst eines in eine feine Spitze ausgezogenen, mit einem Schraubenquetschhahn versehenen Hebers anfangs tropfenweise, dann in sehr dünnem Strahle unter beständigem Rühren einfließen. Die Flüssigkeit färbt sich sofort grün und scheidet bald leicht abfiltrirbares Manganhyperoxyd aus. Lässt man das Permanganat genügend langsam zufließen, so wird keine Temperaturerhöhung der Mischung bemerkbar und die Bildung von schmierigen Nebenproducten findet in weit geringerem Masse statt.

Nach kurzem Stehen wird filtrirt und das dunkel gefärbte Filtrat so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, als noch violett oder roth gefärbte Flocken ausfallen. Der Niederschlag, welcher einen Farbstoff neben unverändertem β -Naphthol enthält, wird abfiltrirt und das Filtrat mit einem Überschuss von verdünnter Schwefelsäure gefällt, worauf man die milchige Trübung durch drei- bis viermaliges Ausschütteln mit Äther sammelt. Die ätherischen Auszüge werden so weit abdestillirt, bis sie einen weissen, pulverigen Niederschlag fallen lassen, dann giesst man den Kolbeninhalt in eine Schale aus, lässt den grössten Theil des Äthers verdunsten und vermischt mit wasserfreiem Benzol, welches dem Niederschlag das beigemengte β -Naphthol vollständig entzieht. Man filtrirt ab, wäscht den Rückstand mit kaltem Benzol und erhält nach dem Trocknen ein gelbliches oder röthliches Pulver in einer Ausbente von 6.5⁰/₁₀ des verarbeiteten Naphthols

Durch Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Weingeist gereinigt stellt die Substanz ein fast weisses, krystallinisches Pulver dar, welches bei 183—184° schmilzt, in kochendem Wasser und in Äther sehr schwer, in Benzol und Chloroform fast unlöslich, in Alkohol leicht löslich ist.

Aus Äther krystallisirt das Präparat in mikroskopischen, gekrümmten Nadeln.

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_8O_4$
	I.	II.	
C.	62·44	62·46	62·50
H	4·11	4·12	4·17
O.	—	—	33·33

Wir versuchten nun zunächst ein Acetylderivat herzustellen. Die Substanz wurde zu diesem Zwecke mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gekocht und sodann in Wasser eingegossen. Dabei ging fast Alles in Lösung, nur ein kleiner Theil der Substanz schied sich in Form eines erst schmierigen, dann harzartigen und festen Niederschlages aus, welcher an Weingeist noch geringe Mengen des unveränderten schwer löslichen Körpers abgab. Die vom Harz abfiltrirte essigsäure Lösung wurde nun wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abdestillirt und die hinterbleibende concentrirte essigsäure Lösung verdunsten gelassen, worauf sich bald sehr schöne, wohlausgebildete prismatische Krystalle auszuschcheiden begannen.

Zur Elementaranalyse wurde die Substanz zerrieben und bei 100° getrocknet.

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_8O_4$
	I.	II.	
C.	62·15	62·36	62·50
H	4·15	3·84	4·17
O.	—	—	33·33

Das Product der Einwirkung von Essigsäureanhydrid ist somit kein Acetylderivat des schwer löslichen Körpers, sondern mit demselben isomer. Es schmilzt bei $147\text{--}150^\circ$ und ist in Alkohol, Eisessig und Wasser leicht löslich.

Wir gingen nun daran, die Basicität der beiden Isomeren zu bestimmen, wobei wir fanden, dass das schwer lösliche eine zweibasische, das leicht lösliche eine einbasische Säure ist.

0·3404 g der schwerlöslichen Säure verbrauchten zur Neutralisation in alkoholischer Lösung mit Phenolphthaleïn als Indicator 0·1999 g Kalihydrat, somit bedarf man zur Absättigung

von der dem Moleculargewicht der Säure $C_{10}H_8O_4$ entsprechenden Anzahl von Grammen (192) nahezu $112 \cdot 8g$ Kalihydrat, entsprechend 2 Mol. für 1 Mol. Säure. Diese Säure ist somit zweibasisch.

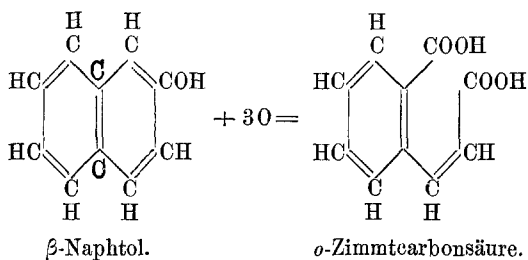
Die leicht lösliche Säure wurde in ihr Silbersalz übergeführt, indem sie in der gerade zureichenden Menge Ammoniak gelöst und mit Silbernitrat gefällt wurde.

Der Niederschlag bestand nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser aus seidenglänzenden, biegsamen Nadeln.

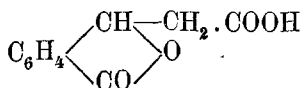
	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7AgO_4$
Ag.	35·84	36·12

Die leicht lösliche Säure ist somit einbasisch.

Die Entstehung einer zweibasischen Säure von der Formel $C_{10}H_8O_4$ bei der Oxydation des β -Naphthols ist leicht verständlich; aus der untenstehenden Gleichung ergibt sich, dass ihr die Constitution einer *o*-Zimmtcarbonsäure zukommen muss.

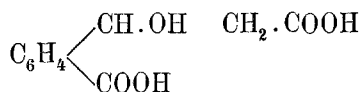


Die *o*-Zimmtcarbonsäure ist schon von S. Gabriel und A. Michael,¹ und zwar aus Phtalylessigsäure erhalten worden, welche Forscher auch gezeigt haben, dass diese Säure leicht in eine isomere einbasische Säure



¹ Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft 10.2200.

übergeht, welche als das innere Anhydrid der Benzhydrylicarbonsäure



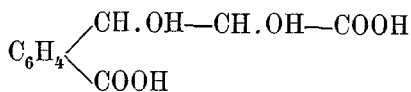
aufgefasst werden kann. Mit diesem Anhydrid ist das Product identisch, welches unsere schwerlösliche Säure mit Essigsäureanhydrid liefert.

Die Eigenschaften der aus β -Naphthol erhaltenen Verbindungen stimmen mit den Angaben von Gabriel und Michael in allen Punkten genau überein. So konnten wir die *o*-Zimmtcarbonsäure dadurch, dass wir sie bis zum Schmelzen erhitzen, glatt in die isomere Verbindung überführen und diese durch Eindampfen ihrer Lösung in Kalilauge bis zum Trocknen vollständig in *o*-Zimmtcarbonsäure zurückverwandeln.

Nur die Schmelzpunkte fanden wir ein wenig verschieden von den von Gabriel und Michael angegebenen. Unsere *o*-Zimmtcarbonsäure schmolz trotz wiederholten Umkrystallisirens stets bei 183—184° (173—175° nach G. und M.), das Anhydrid der Benzhydrylicarbonsäure bei 147—150° (150° nach G. und M.).

Die Leichtigkeit, mit welcher die *o*-Zimmtcarbonsäure in ihr Isomeres übergeht, lässt es erklärlich erscheinen, dass sich bei der Oxydation des β -Naphthols auch schon geringe Mengen des Anhydrids der Benzhydrylicarbonsäure bilden, wie wir dieselben in den Mutterlaugen der *o*-Zimmtcarbonsäure auch nachweisen konnten.

Analog der Umwandlung der Zimmtsäure in Phenylglycerinsäure¹ kann wohl auch die *o*-Zimmtcarbonsäure mit Permanganat zu *o*-Phenylglycerincarbonsäure



¹ Berichte d. deutsch. chem. Ges. 21. 919.

oxydirt werden, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass sich auch diese Säure unter den Oxydationsproducten des β -Naphthols wird auffinden lassen.

Zum Schlussé sei noch der als Nebenproduct erhaltene rothe Farbstoff erwähnt. Der in der angegebenen Weise durch partielles Ausfällen mit Schwefelsäure erhaltene Niederschlag ist noch mit β -Naphthol und schmierigen Nebenproducten verunreinigt, deren Menge nach den Verhältnissen, unter welchen die Oxydation ausgeführt wurde, sehr wechselt und auch die Farbe des Niederschlages beeinflusst. Man kann sie durch Auskochen des getrockneten Niederschlages mit Benzol sammt dem β -Naphthol entfernen. Der Farbstoff ist darin nur spurenweise löslich und hinterbleibt als dunkelviolettes Pulver in einer Ausbeute von circa 10% des verarbeiteten Naphthols. In Ätzkali löst er sich mit blaugrüner Farbe, nach und nach wird die Flüssigkeit missfarbig. In Alkohol und Eisessig ist er leicht löslich und kann aus Eisessig umkrystallisirt werden. Wir werden über das Verhalten und die Eigenschaften dieses Farbstoffes seinerzeit ausführlicher berichten.

Wir sind gegenwärtig damit beschäftigt, zu untersuchen, ob sich die Oxychinoline bei der Oxydation mit Permanganat dem β -Naphthol analog verhalten.
