

Zur Oxydation des β -Naphthols

von

Edmund Ehrlich.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. März 1889.)

Wie vor einiger Zeit gezeigt wurde,¹ gelingt es bei Beobachtung bestimmter Verhältnisse das β -Naphthol in stark alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat in der Weise zu oxydiren, dass eine Säure von dem gleichen Kohlenstoffgehalte entsteht, welche als *o*-Zimmtcarbonsäure erkannt wurde. Bei dieser Oxydation des β -Naphthols findet also keine Abspaltung von Kohlenstoffatomen statt, sondern bloss eine Sauerstoffanlagerung unter gleichzeitiger Lösung einer Kohlenstoffbindung und zwar an der Stelle, wo sich die Hydroxylgruppe im Moleküle des β -Naphthols befindet.

Die Reaction verläuft aber nicht glatt. Es bilden sich nicht unerhebliche Mengen eines Farbstoffes von zweifellos complicirter Zusammensetzung und harzartige Körper, wodurch die Ausbeute an *o*-Zimmtcarbonsäure bedeutend herabgedrückt wird.

Ausserdem konnte ich neben der *o*-Zimmtcarbonsäure noch einen neuen krystallisirbaren Körper isoliren, welcher den Charakter einer Säure hat. Die geringe Ausbeute (2%) und die zeitraubende Darstellung der neuen Säure erschwerten die Beschaffung grösserer Mengen für die eingehendere Untersuchung wesentlich, so dass ich mich begnügen musste, vorläufig bloss die wichtigsten Characteristica der Säure und ihrer Derivate festzustellen.

Man verfährt zur Darstellung der Säure zweckmässig in folgender Weise.

¹ E. Ehrlich und R. Benedikt, Monatshefte f. Chemie 1888, S. 527.

Zu einer Auflösung von 100 g β -Naphtol und 100 g Kaliumhydroxyd in 3 l Wasser lässt man eine Lösung von 200 g Kaliumpermanganat in 4 l Wasser mittelst eines Hebers unter beständigem Umrühren in dünnem Strahle einfließen. Es ist zweckmässig durch zeitweiliges Einwerfen von Eisstücken jede Temperaturerhöhung hintanzuhalten. Nach kurzem Stehen der Reactionsflüssigkeit wird das ausgeschiedene Manganhyperoxyd abfiltrirt und das dunkelbraune Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt. Es scheiden sich rothe Flocken eines Farbstoffes aus, welche sofort abfiltrirt werden. Das gelbgefärbte Filtrat wird mit einem Überschuss von verdünnter Schwefelsäure versetzt, wodurch die Flüssigkeit milchig getrübt wird. Nach 36stündigem Stehen hat sich am Boden und den Wänden des Gefässes eine braune Harzkruste ausgeschieden, welche auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und durch Liegenlassen an der Luft getrocknet wird. Die über der harzigen Ausscheidung stehende klare Flüssigkeit enthält nicht unbedeutende Mengen von *o*-Zimmtcarbonsäure, welche durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden können.

Die Gesamtmenge der neuen Säure ist in der Harzausscheidung neben *o*-Zimmtcarbonsäure enthalten und kann aus derselben nach folgender Methode leicht abgeschieden werden.

Die vollständig trockene braune Masse wird mit ätherhaltigem Alkohol mehrere Male am Rückflusskühler ausgekocht und der Auszug durch Abdestilliren des Alkohols bis auf einen kleinen Rest eingeengt. Aus der so erhaltenen dunkelbraunen Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten eine bräunlichweisse krystallinische Masse aus, welche durch Absaugen und Waschen mit wenig Alkohol von der klebrigen Mutterlauge getrennt wird. Kocht man die Krystallmasse mit wenig verdünntem Alkohol aus, so geht vorzüglich *o*-Zimmtcarbonsäure in Lösung, während die in allen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche neue Säure als gelbweisser, körniger Rückstand hinterbleibt.

Zur weiteren Reinigung wird die Substanz in siedendem Alkohol gelöst, die Lösung filtrirt und mit dem zweifachen Volumen heissen Wassers versetzt. Es scheiden sich bald fast weisse, kleine aber schön ausgebildete Täfelchen der Säure aus, während kleine Mengen noch beigemengter *o*-Zimmtcarbonsäure

in der Lösung bleiben. Um aber jede Spur der letzteren zu entfernen, ist meist ein nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol nothwendig. Die Schwierigkeit der absoluten Trennung beider Säuren ist auch die Ursache, dass in der eingangs erwähnten Arbeit der Schmelzpunkt der *o*-Zimmtcarbonsäure selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren gegen die von Gabriel und Michael¹ angegebenen Zahlen immer zu hoch gefunden wurde, da der *o*-Zimmtcarbonsäure noch immer eine Spur der damals noch unbekanntes, weit höher schmelzenden Säure anhaftete.

Da die so gewonnene Substanz sich in Alkalien noch immer mit gelber Farbe löste, also noch färbende Substanzen enthielt, wurde sie zur Herstellung eines tadellos reinen Präparates für die Zwecke der Analyse in das Baryumsalz übergeführt, dieses einigemal umkrystallisirt und aus dem reinen Salze die Säure wieder abgeschieden.

Die Analyse der bei 100° bis zu constantem Gewichte getrockneten Substanz lieferte die in folgendem angeführten Zahlen, wobei sich die unter I und II angeführten Werthe auf durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigte Substanz verschiedener Darstellung beziehen, die unter III und IV angegebenen Resultate aber mit vollkommen reinen Präparaten erhalten wurden, welche aus dem viermal umkrystallisirten Baryumsalz durch Lösen desselben in heissem Wasser, Ausfällen der Säure mit Salzsäure und Umkrystallisiren der Fällung aus verdünntem Alkohol dargestellt wurden.

	Gefunden				Berechnet für $C_{20}H_{12}O_4$
	I	II	III	IV	
C . . .	75·58	75·72	75·61	75·86	75·95
H . . .	4·24	4·05	3·84	3·81	3·80
O . . .	—	—	—	—	20·25

Die Säure bildet harte, farblose, schön ausgebildete Täfelchen von rhombischer Begrenzung und hohem Lichtbrechungsvermögen. Sie ist unlöslich in Wasser, löst sich schwer in Alkohol, noch schwerer in Eisessig und Äther, sehr wenig in Benzol, Chloroform und Petroleumäther. Sie schmilzt in reinem

¹ Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft X, 2200.

Zustände bei 281° C, bei höheren Temperaturen bildet sie ein Sublimat und zersetzt sich unter Verkohlung und Entwicklung zimmtsäureartig riechender Dämpfe. Ein Acetylprodukt oder eine Verbindung mit Phenylhydrazin konnte ich nicht erhalten.

Das durch Auflösen der Säure in Ammoniak erhaltene Ammoniumsalz ist sehr unbeständig. Schon beim Stehen der Lösung an der Luft, rascher beim Eindampfen oder über Schwefelsäure entweicht das Ammoniak vollständig, während die freie Säure sich ausscheidet.

Die Säure verhält sich, wie in Folgendem gezeigt werden soll, wie eine zweibasische; es scheinen jedoch die beiden durch Metall vertretbaren Wasserstoffatome sehr verschiedenen chemischen Werth zu besitzen, wenigstens bilden sich mit Leichtigkeit nur Salze, welche ein Atom Metall enthalten.

Das Baryumsalz, $(C_{20}H_{11}O_4)_2 Ba + 7H_2O$, krystallisirt in schönen, farblosen Blättchen; es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in siedendem ziemlich leicht löslich. Man erhält es durch Versetzen einer heissen ammoniakalischen Lösung der Säure mit Baryumacetat; beim Erkalten krystallisirt das Salz aus und wird aus siedendem Wasser neuerdings umkrystallisirt.

Die Analyse des bei 105° bis zu constantem Gewicht getrockneten Salzes führte zu folgenden Zahlen. (Mit I und II sind Präparate verschiedener Darstellung und Reinheit, mit III ist das viermal umkrystallisirte Salz bezeichnet.)

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$(C_{20}H_{11}O_4)_2 Ba + 7H_2O$
Ba	15·04	15·13	15·21	15·35
H ₂ O	13·94	13·66	14·04	14·11
	Auf wasserfreie Substanz bezogen:			Berechnet für
Ba	17·48	17·58	17·69	$(C_{20}H_{11}O_4)_2 Ba$ 17·86

Ähnlich schön krystallisirend sind das Calcium- und Strontiumsalz.

Das Silbersalz, $C_{20}H_{11}O_4 Ag$, eine weisse, amorphe Masse, wird zweckmässig aus dem Baryumsalz dargestellt. Die kalt-

gesättigte Lösung desselben wird mit neutralem Ammoniumsulfat zersetzt, das herausfallende Baryumsulfat abfiltrirt und das Filtrat mit Silbernitrat gefällt.

Gefunden	Berechnet für ($C_{20}H_{11}O_4$) Ag
Ag... 25·07	25·53

Monoäthyläther. Die Säure wird mit der berechneten Menge Kaliumhydroxyd und sehr wenig Wasser in Lösung gebracht, die Lösung mit Alkohol vermischt und mit einem Überschuss von Jodäthyl einige Stunden am Rückflusskühler gekocht. Man giesst sodann von etwa ausgeschiedenem Jodkalium ab, entfernt den Alkohol und das unzersetzte Jodäthyl durch Abdestilliren bis auf einen kleinen Rest und giesst die concentrirte Flüssigkeit in Wasser. Die sich ausscheidenden, bräunlichen Klumpen werden abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Die trockene Masse wird hierauf mit Chloroform übergossen, wobei schon in der Kälte der grösste Theil in Lösung geht, während unveränderte Säure zurückbleibt und abfiltrirt wird. Das gelbgefärbte Filtrat versetzt man mit wenig Alkohol und lässt an einem warmen Orte langsam verdunsten. Unterlässt man den Alkoholzusatz, so erhält man immer unreine Krystalle, denen ein klebriges Harz hartnäckig anhaftet. Die aus der Flüssigkeit sich ausscheidenden grossen, farblosen Krystalle werden abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen.

Die bei 100° getrocknete Substanz wurde mit folgenden Resultaten analysirt.

Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{11}(C_2H_5)O_4$
C.... 76·34	76·74
H.... 4·66	4·64

Der Monoäthyläther krystallisirt in harten, farblosen Krystallen, ist in Chloroform sehr leicht, weniger in Alkohol löslich. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 123—124°.

Zur Bestimmung der Basicität der Säure wurde die Köttsorfer'sche Zahl¹ ermittelt, das ist die Anzahl von Milligrammen Kalihydrat, welche 1g der Substanz zur Sättigung verbraucht. Die Säure wurde mit einem Überschuss alkoholischer Kalilauge von bekanntem Gehalt 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und der Überschuss des von der Säure nicht gebundenen Kalihydrats mit titrirter Salzsäure zurückgemessen; als Indicator diente Phenolphthalein.

Es ergab sich als Mittel mehrerer Versuche, dass die Säure 344·3mg Kalihydrat zur Sättigung verbraucht hatte; die Rechnung führt bei der Annahme, dass ein Molekül der Säure zwei Moleküle Kalihydrat absättigt, zur Zahl 355·1.

Aus der bei diesem Versuch erhaltenen neutralen Lösung des Kalisalzes wurde die Säure unverändert abgeschieden.

Reduction mit Natriumamalgam.

Unter der Einwirkung nascirenden Wasserstoffes nimmt die Säure leicht zwei Atome desselben auf und geht in eine Hydrosäure über.

2g der Säure werden in einem Kolben in 400cm³ Wasser vertheilt und mit circa 100g zwei bis dreiprocentigem Natriumamalgam einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Man giesst nach der Beendigung der Reaction vom Quecksilber ab und versetzt die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction. Es fällt ein voluminöser, sich leicht ballender Niederschlag heraus, der abfiltrirt und mit Wasser gewaschen wird. Die durch Liegen an der Luft getrocknete Substanz löst sich in kaltem Chloroform fast vollständig auf; etwa unveränderte Säure bleibt dabei ungelöst und kann abfiltrirt werden. Da sich aus der Chloroformlösung die Hydrosäure schlecht abscheidet und mit dem letzten Rest des Chloroforms einen dicken, schwer krystallisirenden Syrup bildet, ist es zweckmässig etwas Alkohol hinzuzufügen, wodurch man bei langsamem Verdunsten der Lösung schön ausgebildete, dicke Tafeln der neuen Hydrosäure erhält. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Säure vollständig rein.

¹ Zeitschrift f. analyt. Ch. 18, 199.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz verschiedener Darstellung lieferte folgende Zahlen.

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{14}O_4$
	I	II	
C	75·21	75·42	75·47
H	4·40	4·39	4·40
O	—	—	20·13

Die Hydrosäure bildet farblose Krystalle oder weisse krystallinische Krusten, löst sich reichlich in Chloroform, etwas weniger leicht in Alkohol, schwer in Benzol. In Acetylchlorid löst sie sich leicht auf, bleibt aber, selbst längere Zeit damit gekocht, unverändert, enthält also keine freien Hydroxylgruppen.

Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt bei $223-224^\circ$. Erhitzt man höher, so beginnt die geschmolzene Säure bei ungefähr 265° plötzlich ohne sichtbare, tiefergehende Zersetzung ausser einer Gelbfärbung reichlich Gasblasen zu entwickeln.

Man kann sich leicht überzeugen, dass das entweichende Gas Kohlensäure ist. Man bringt die Hydrosäure zu dem Ende in ein zur Kugel aufgeblasenes Glasröhrchen, zieht dasselbe zu einer langen, rechtwinkelig gebogenen Capillare aus, welche man unter Barytwasser münden lässt. Erhitzt man die Säure, so beginnt über 265° eine Gasentwicklung, und bald bewirken die durch das Barytwasser streichenden Bläschen einen reichlichen Niederschlag, welcher in Salzsäure unter Aufbrausen löslich ist.

Titriert man die Säure in weingeistiger Lösung mit Kalilauge bei Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator, so tritt die erste deutliche Rothfärbung dann ein, wenn fast genau auf ein Molekül der Säure ein Molekül Kalihydrat verbraucht worden ist.

Es würde $1g$ der Säure zur Sättigung mit der einfachen molekularen Menge Alkali $176·42mg$ Kalihydrat verlangen, während $179·80mg$ gefunden wurden.

Die Rothfärbung der Flüssigkeit verschwindet jedoch allmählig, selbst nach neuerlichem Zusatz von Kalilauge. Es wird also noch Alkali verbraucht.

Die Bestimmung der Köttstorfer'schen Zahl in der früher angegebenen Weise zeigte, dass $1g$ Hydrosäure $353·19mg$ Kalihydrat zur vollständigen Absättigung erfordern, d. i. fast

genau die auf 1 g Substanz bezogene zweifache molekulare Menge Kalihydrat, welche zu $352 \cdot 84 \text{ mg}$ berechnet wurde. Aus der bei dem Versuch erhaltenen neutralen Lösung des Kalisalzes konnte die Hydrosäure unverändert abgeschieden werden.

Die Hydrosäure ist also ähnlich der früher beschriebenen Säure zweibasisch, und zwar enthält sie eine Carboxylgruppe offenbar in einer labilen Stellung, was schon aus der Leichtigkeit, Kohlensäure abzuspalten, hervorgeht.

Henriquez¹ erwähnt einer Säure $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_8$, die er als Nebenproduct in geringer Menge bei der Oxydation des α -Naphthols mit Kaliumpermanganat erhält. Es ist leicht möglich, dass diese Säure mit der oben beschriebenen Hydrosäure in näherer Beziehung steht, was durch die beiden Säuren gemeinsame Kohlensäureabspaltung bei ungefähr gleichen Temperaturen noch wahrscheinlicher wird.

Von den Salzen der Hydrosäure wurde blos das Baryumsalz, $(\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4)_2 \text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$, untersucht, da die meisten anderen Salze schwer von constantem Metallgehalt herzustellen sind.

Man versetzt die stark ammoniakalische Lösung der Säure mit essigsauerm Baryt und lässt die Flüssigkeit unter einer Glocke über Schwefelsäure stehen. In dem Maasse als Ammoniak aus der Flüssigkeit entweicht, beginnt an den Wänden die Krystallisation des Baryumsalzes in sehr harten, kleinen Wärcchen, welche in Wasser fast unlöslich sind.

Das Baryumsalz wurde mit folgenden Resultaten analysirt.

Bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet, giebt es sein Krystallwasser nicht vollständig ab, sondern hält fast ein Molekül desselben zurück.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{BaO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
Ba	27·64	28·02
H ₂ O	4·69	7·36.

¹ Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft XXI, S. 1614.