

Zur Kenntnis der aus dem 1,5-Dioxynaphtalin beim Erhitzen mit Kaliumbicarbonat unter Druck entstehenden Dicarbonsäure

Von

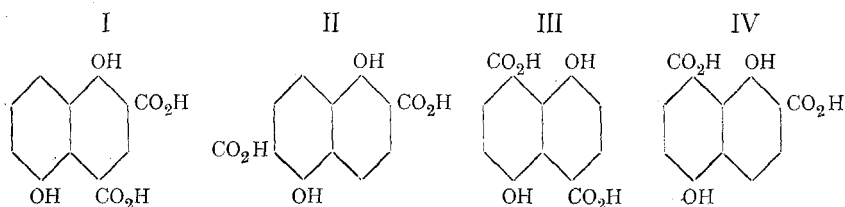
Franz Hemmelmayr d. Ä.

Aus dem Chemischen Laboratorium der Landesoberrealschule in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1922)

Gelegentlich von Untersuchungen¹ über die Einwirkung von Kaliumbicarbonat auf verschiedene Dioxynaphtaline bei höherer Temperatur und Druck erhielt ich aus dem 1,5-Dioxynaphtalin in sehr guter Ausbeute eine Dicarbonsäure, über deren Konstitution vorläufig keine näheren Angaben gemacht wurden. Ich habe nun die Untersuchung dieser Säure so weit fortgeführt, daß, wie ich glaube, die Aufstellung einer Konstitutionsformel möglich erscheint.

Da die Hydroxylgruppe neu eintretende Substituenten in die ortho- oder para-Stellung weist, kommen nur folgende 4 Formeln in Betracht:



Bei der Annahme von Formel I mußte die eine Hälfte des Naphtalinmoleküls beide Carboxylgruppen aufnehmen. Schon der Umstand, daß beide Hydroxylgruppen die α -Stellung einnehmen, macht es nicht besonders wahrscheinlich, daß sie verschiedenen Einfluß auf den Eintritt der Carboxylgruppe ausüben; allerdings

¹ Monatshefte für Chemie, 38, 84 (1917).

könnte der Eintritt eines Carboxyls in dem Sinne wirken, daß dadurch der Eintritt eines zweiten in denselben Ring erleichtert würde. Gegen die Annahme, daß beide Carboxylgruppen im selben Ring stehen, spricht aber der Umstand, daß das 1,6-Dioxynaphtalin,¹ dessen eine Hälfte mit dem 1,5-Dioxynaphtalin vollkommen identisch ist, bei der Anwendung der gleichen Methode zur Einführung der Carboxylgruppe keine Dicarbonsäure, sondern nur eine Monocarbonsäure ergeben hat. Formel IV hat ebenfalls nicht sehr viel Wahrscheinlichkeit für sich, denn auch hier wäre es auffallend, daß das α -Hydroxyl des einen Ringes anders orientierend auf die Carboxylgruppe wirken sollte als das andere. Es bleibt also nur die Auswahl zwischen Formel II und III. Da bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf die beiden Naphtole das Carboxyl jedesmal in die ortho-Stellung zum Hydroxyl tritt, ist die Formel II von vornherein die wahrscheinlichere.

Zur leichteren Entscheidung der Frage wurde nun noch die Einwirkung von Salpetersäure auf die Dicarbonsäure studiert.

Naphtalin liefert bei der Nitrierung unter gewöhnlichen Verhältnissen α -Nitronaphtalin und bei stärkerer Einwirkung des Nitrierungsgemisches treten 2 Nitrogruppen in α -Stellen ein.

Bei der Nitrierung der 1,5-Dioxynaphtalindicarbonsäure wurde nun eine Dinitroverbindung erhalten. Die Leichtigkeit, mit der sich 2 Nitrogruppen in das Molekül einführen ließen, ohne daß dabei die Carboxylgruppen eliminiert wurden, spricht nun ebenfalls für Formel II, denn hier vereinigt sich der Einfluß der in die meta-Stellen dirigierenden Carboxylgruppen mit der ohnehin vorhandenen Neigung der Nitrogruppen in die noch freien α -Stellungen einzutreten.

Würde der Säure die Formel III zukommen, so wäre mit großer Wahrscheinlichkeit damit zu rechnen, daß die Nitrierung unter Verdrängung der Carboxylgruppe stattfände.

Merkwürdig ist das Verhalten der Dinitrosäure gegen Brom. Hierbei werden wohl beide Carboxyle, aber nur eine Nitrogruppe abgespalten. In diesem Falle sind wohl beide Bromatome in denselben Ring eingetreten, eine auch sonst bei Einführung von Halogen in Naphtalin zu beobachtende Erscheinung. Es ist damit auch in Übereinstimmung, daß es nicht wahrscheinlich ist, daß beide Bromatome die Carboxylgruppen ersetzt haben, denn sonst wäre es wohl auffallend, daß nur eine Nitrogruppe erhalten blieb. Daß aber trotzdem beide Carboxylgruppen eliminiert wurden, ist nicht besonders merkwürdig, denn die Festigkeit, mit der diese in der Dinitrosäure sitzen, ist keine allzu große; beim Kochen mit Wasser wird in einer Stunde schon eine erhebliche Menge der Säure zersetzt. Kochen mit Essigsäureanhydrid führt vollkommene Zersetzung herbei; man erhält das Diacetylprodukt des Dinitro-1,5-dioxynaphtalins. Die nicht nitrierte Dicarbonsäure des 1,5-Dioxynaphtalins zeigt in

¹ Monatshefte für Chemie, 38, 87 (1917).

dieser Hinsicht gleiches Verhalten, auch hier führt die Acetylierung zur Abspaltung der Carboxylgruppen.

Zum Schlusse möge noch erwähnt werden, daß bei Verwendung von verdünnter Salpetersäure ($d = 1.4$) zur Nitrierung zwar auch bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen geringe Mengen der Dinitrosäure erhalten werden können, daß in der Hauptsache aber stickstoffhaltigere Produkte entstehen, deren Natur bisher nicht aufgeklärt werden konnte. Es schien hierbei auch, als ob die Verwendung von Eisessig zum Umkrystallisieren einen Einfluß auf die Zusammensetzung des Endproduktes hätte.

Experimenteller Teil.

Nitrierung der 1,5-Dioxynaphtalindicarbonsäure.

5 g Säure wurden in eine kalte Mischung von je 20 cm^3 stärkster Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure eingetragen und 24 Stunden damit stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde in kaltes Wasser gegossen, die rotbraune Ausscheidung abfiltriert und getrocknet, hierauf in Alkohol heiß gelöst und die filtrierte Lösung mit heißem Wasser versetzt. Es schieden sich schöne gelbe Krystalle aus, die unter dem Mikroskope schmale Prismen erkennen ließen. Die Substanz ist in heißem Wasser sehr schwer mit dunkelorananger Farbe löslich, wobei gleichzeitig schwache Gasentwicklung bemerkbar ist; Alkohol löst sie auch in der Kälte ziemlich leicht. Sodalösung nimmt die Verbindung mit blutroter Farbe unter Kohlendioxydentwicklung auf, Säuren fällen sie aus dieser Lösung in Form winziger gelber Nadelchen. Beim Erhitzen färbt sich die Substanz allmählich dunkel und verkohlt schließlich, ohne vorher zu schmelzen. Dieser Mangel eines Schmelzpunktes machte es nötig, sich auf anderem Wege Kriterien für die Reinheit zu verschaffen. Es wurde demnach zunächst eine geringe Menge (1 g) mit 50 cm^3 Eisessig längere Zeit gekocht, filtriert und der Rückstand (a) analysiert; bei einem zweiten Versuche wurde mit 250 cm^3 Eisessig gekocht, die Lösung filtriert und die aus dem Filtrate nach Abdestillieren eines Teiles des Lösungsmittels sich ausscheidenden Krystalle (b) analysiert und schließlich ein Teil aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert (c). Die Resultate der 3 Analysen waren:

a	0.4675 g	Substanz	gaben	32.6 cm^3 N,	9.5°,	740 mm;	gef.: N 8.11
b	0.3383	»	»	24.4	13	730	» 8.2
c	0.2350	»	»	17.5	15.5	734	» 8.35

Ber. für $C_{12}H_6N_2O_{10}$ gibt N: 8.3 0/0.

Es waren demnach 2 Nitrogruppen in das Molekül der Säure eingetreten.

Zur größeren Sicherheit wurde auch noch das Bariumsalz der Säure hergestellt, indem sie mit Bariumcarbonat und Wasser gekocht und das Filtrat erkalten gelassen wurde. Man erhält so mikroskopisch kleine, schollenförmige Krystalle von orangeroter Farbe, die 5 Mol Krystallwasser enthalten und beim Erhitzen verzischen.

0.2054 g bei 115° getrocknet gaben 0.0321 g H_2O .

0.1733 » 115 » » 0.0860 $BaSO_4$.

Gef.: H_2O 15.6, Ba 29.2;

ber. für $C_{12}H_4N_2O_{10}Ba + 5H_2O$: H_2O 16.0, $C_{12}H_4N_2O_{10}Ba$ Ba 29.0.

¹ Da die Substanz nicht schmilzt und beim Erhitzen einen sehr schwer verbrennlichen, kohligen Rückstand hinterläßt, muß sie sehr fein zerrieben und innig mit Kupferoxyd gemischt werden; trotzdem findet man leicht etwas Stickstoff zu wenig.

Gelegentlich einer anderen Darstellung wurde das Bariumsalz auch in Form dunkelbordeauxroter Krystalle erhalten; ein anderes, ebenfalls dunkelrotbraunes Bariumsalz mit niedrigerem Wassergehalt erhält man aus der Lösung des Ammoniumsalzes durch Fällen mit Bariumchlorid;

0·1415 g bei 180° getrocknet gaben 0·0119 g H₂O; gef.: H₂O 8·4.

0·1319 » 180 » » 0·0652 BaSO₄; gef.: Ba 29·1.

Ber. für C₁₂H₄N₂O₁₀Ba+2½H₂O: H₂O 8·7.

Verhalten der Dinitro-1, 5-Dioxynaphtalindicarbonsäure beim Kochen mit Wasser.

0·93 g Säure gaben bei einstündigem Kochen mit 50 cm³ Wasser 0·051 g CO₂, also 5·9 0/10 ab, gegen 26 0/10 der theoretisch berechneten Menge, so daß unter der Voraussetzung, daß beide Carboxylgruppen gleichmäßig abgespalten werden, 22·5 0/10 der Säure zersetzt worden waren; eine größere Menge ist dabei nicht in Lösung gegangen.

Einwirkung

von Brom auf die Dinitro-1, 5-Dioxynaphtalindicarbonsäure.

2 g Säure wurden in Alkohol heiß gelöst und die Lösung nach dem Erkalten (keine Ausscheidung) mit 1 cm³ Brom tropfenweise versetzt, was stürmische Gasentwicklung hervorrief. Die Lösung hinterließ nach dem Verdunsten rotbraune Krusten, die mit Sodalösung digeriert wurden. Der nach Abfiltrieren der Sodalösung bleibende Rückstand wurde mit Wasser gründlich gewaschen, hierauf in Eisessig heiß gelöst und die Lösung mit Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gefällt; letztere Operation wurde mehrmals wiederholt. Die Substanz, die in organischen Lösungsmitteln besonders in der Hitze ziemlich leicht löslich ist, konnte bisher nicht kristallisiert erhalten werden. Alkalien färben sich in Berührung damit gelbrot und lösen in der Hitze mit rötlichbrauner Farbe; aus diesen Lösungen fällt Salzsäure dunkle Flocken aus.

4·716 mg Substanz gaben 5·485 mg CO₂, 0·705 mg H₂O.

4·532 mg » » » 0·1612 cm³ N, 24°; 728 mm.

0·2303 g » » » 0·2395 g AgBr.

Gef.: C 31·7, H 1·7, N 3·8, Br 44·3;

Ber. für C₁₀H₅NO₄Br₂: C 33·1, H 1·4, N 3·8, Br 44·1.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Dinitro-1, 5-dioxynaphtalindicarbonsäure.

2 g der Säure wurden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat 3 Stunden gekocht, nach dem Erkalten Wasser zugesetzt, einige Zeit stehen gelassen und dann filtriert. Der Rückstand stellte eine dunkelschokoladebraune Masse vor, die in Wasser und Alkohol selbst in der Wärme schwer löslich ist, kalte Sodalösung gelb färbt und sich darin in der Hitze mit roter Farbe löst. Heißer Eisessig löst ziemlich leicht und aus dieser Lösung erhält man nach Zugabe von heißem Wasser und Abkühlen Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 205° liegt.

4·716 mg Substanz gaben 8·590 mg CO₂, 1·360 mg H₂O.

5·114 » » » 0·387 cm³ N, 18°, 730 mm.

Gef.: C 49·7, H 3·2, N 8·1;

ber. für C₁₄H₁₀N₂O₈: C 50·3, H 3·0, N 8·4.

Es hatte demnach eine Abspaltung der Carboxylgruppe bei gleichzeitiger Acetylierung der Hydroxylgruppen stattgefunden.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 1, 5-Dioxynaphtalindicarbonsäure.

2 g Säure wurden wie vorhin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gekocht, der Rückstand zunächst mit Wasser, dann mit Sodalösung stehen gelassen, das ungelöst gebliebene abfiltriert und nach dem Trocknen in heißem Alkohol gelöst. Die alkoholische Lösung lieferte nach dem Erkalten eine geringe Menge Krystalle vom Schmelzpunkt 158°. Aus dem Filtrat von diesen Krystallen erhält man durch Zusatz von Wasser eine reichliche Ausscheidung gelblicher Blätter, die nach dem Umkrystallisieren aus ziemlich stark verdünnter Essigsäure, besonders nach Zusatz von etwas Tierkohle vollkommen farblos erscheinen. Der Schmelzpunkt dieser Substanz ist 158 bis 159°, sie ist also mit der oben genannten identisch. Sie ist in kalten kohlen-sauren und kaustischen Alkalien unlöslich, löst sich aber in der Hitze darin unter Dunkelfärbung allmählich ziemlich reichlich.

0·3045 g Substanz (105° getrocknet) gaben 0·7631 g CO₂, 0·1359 g H₂O.

Gef.: C 68·4, H 5·0; ber. für C₁₄H₁₂O₄: C 68·8, H 5·0.

Es hatte demnach Acetylierung der Hydroxylgruppen unter gleichzeitiger Abspaltung der Carboxylgruppen stattgefunden.

Für die Durchführung der in dieser Arbeit vorkommenden Mikroelementaranalysen bin ich den Herren Dr. Rollet und Dr. Wintersteiner zu großem Dank verpflichtet.