

In beiden Fällen ist es gelungen, einmal den Trimethylen- und einmal den Tetramethylen-Ring in Form einer Dicarbonsäure aus der complicirten Verbindung herauszuschälen.

528. C. Graebe: Ueber die Frage, ob die Phtalsäure in zwei Modificationen existirt.

(Eingegangen am 1. December.)

In einer im vorigen Sommer publicirten Abhandlung gelangt W. T. H. Howe¹⁾ zu der Ansicht, dass die Phtalsäure in zwei Modificationen auftritt, und zwar in einer bei 203° und einer bei 184° schmelzenden. Die erstere bezeichnet er als α -Phtalsäure und die zweite als β -Phtalsäure. Die Existenz dieser beiden Modificationen erklärt er durch die Annahme, dass in dem einen Fall die mit den Carboxylen verbundenen Kohlenstoffatome durch einfache, in dem anderen durch doppelte Bindung vereinigt sind. Er hat dadurch die früher wiederholt discutirte Frage über die Isomerie der 1.2- und 1.6-Benzolderivate wieder angeregt und im bejahenden Sinne beantwortet. Ich hatte mir nun die Aufgabe gestellt, die experimentellen Grundlagen dieser Ansicht möglichst unparteiisch zu prüfen, und habe daher versucht, entsprechend Howe's Angaben die α - und β -Phtalsäure darzustellen.

Die erstere soll durch mehrstündiges Kochen wässriger Lösungen der käuflichen Phtalsäure entstehen, während die β -Säure nach zwei verschiedenen Methoden erhalten wird. Nach Howe bildet sie sich erstens durch Auflösen von Phtalsäureanhydrid in verdünnter Natronlauge und Fällen mittels Salzsäure bei 0°, und ferner durch mehrstündiges Kochen der α -Säure mit 30procentiger Kali- oder Natronlauge und nachheriges Fällen bei 0°. Ich habe nun wiederholt Phtalsäure nach diesen drei Methoden aus käuflichem Anhydrid oder käuflicher Phtalsäure dargestellt, aber nie eine Verschiedenheit der Schmelzpunkte beobachten können. In Uebereinstimmung mit meiner früheren Angabe bin ich wieder zu dem Resultat gelangt, dass von einem bestimmten Schmelzpunkt²⁾ der Phtalsäure nicht die Rede sein kann. Je nach der Art des Erhitzens, der Menge der Substanz und dem Durchmesser des Schmelzpunktsröhrchens kann man das Schmelzen bei jeder beliebigen zwischen 180—200° liegenden Temperatur bewirken. In der Regel beobachtete ich es bei ungefähr 195°; etwas tiefer bei langsamem Erhitzen des Bades und etwas höher bei schnellem Erwärmen. Aber immer zeigten Proben der nach obigen drei

¹⁾ Americ. Chem. Journ. 18, 390.

²⁾ Ann. d. Chem. 238, 321.

Methoden dargestellten Phtalsäure, wenn sie gleichzeitig in demselben Bade erhitzt wurden, ein gleichzeitiges Flüssigwerden durch Uebergang in Phtalsäureanhydrid.

Ebenso wenig liess sich eine Verschiedenheit in Betreff der Löslichkeit constatiren. Nach Howe lösen sich bei 20° 11.74 Theile der α -Säure und 14.08 Theile der β -Säure in 100 Theilen absolutem Alkohol. Mein Assistent Hr. Dr. Honegger erhielt für die mehrere Stunden in wässriger Lösung gekochte Säure die Zahl I, für die aus der Lösung des Anhydrids in Natronlauge erhaltene β -Säure die Zahl II und für die längere Zeit mit 30procentiger Natronlauge gekochte Phtalsäure den Werth III:

I	II	III
11.80	11.70	11.90.

Diese Bestimmungen wurden genau unter denselben Bedingungen und bei 18° ausgeführt.

Als fernerer Unterschied der α - und β -Säure führt Howe die Eigenschaften einiger Salze mit organischen Basen an. Auch hier lieferten mir die drei Proben von Phtalsäure genau dieselben Verbindungen. Eine für mich unerklärliche Verschiedenheit ergaben nun meine analytischen Bestimmungen mit denen Howe's. Während nach demselben beim Vermischen alkoholischer Phtalsäurelösungen mit zwei Molekülen Anilin, α -Naphtylamin oder Chinolin die neutralen Salze entstehen sollen, erhielt ich immer Verbindungen von einem Molekül Phtalsäure mit einem Molekül obiger Basen.

Phtalsaures Anilin, $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Dieses Salz habe ich durch Auflösen von Phtalsäure in Alkohol und Zufügen von Anilin erhalten, und zwar entstand dasselbe sowohl beim Zufügen von 1, 2, 3 oder 4 Molekülen Anilin für 1 Molekül Phtalsäure. Bei diesem Vermischen bleibt die Lösung einige Augenblicke klar, und dann beginnt sofort Ausscheidung des Salzes in Form von Blättchen. Auch beim Vermischen wässriger Lösungen von neutralem phtalsaurem Natrium mit genau zwei Molekülen Anilinchlorhydrat schied sich dasselbe Salz aus. Dasselbe schmilzt bei 155° und verwandelt sich dann unter Wasserabspaltung und Festwerden sofort in Phtalanil. Nach Howe liefert α -Phtalsäure ein bei 160° schmelzendes Salz und β -Phtalsäure ein Salz, welches bei 147° schmilzt. Er nimmt für beide die Formel $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_5)_2$ an; doch stimmen weder die gefundenen Werthe, noch der berechnete (66.01 pCt. C und 5.63 pCt. H) mit dieser Formel, welche 68.18 pCt. C und 5.68 pCt. H verlangt, überein.

Dass ein saures Salz bei allen meinen Versuchen erhalten wurde, dafür spricht ausser den Analysen auch das Verhalten beim Erhitzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_4$.

Procente: C 64.87, H 5.02, N 5.40.

Gef. » » 65.04, 64.80, 64.74, » 5.18, 5.09, 5.03, » 5.28, 5.60, 5.80.

Schon beim Erwärmen auf $90-100^{\circ}$ wird das phtalsaure Anilin vollkommen in Phtalsäure, die zurückbleibt, und in Anilin, welches sich verflüchtigt, gespalten. Bei Anwendung eines Dampfbades, dessen Temperatur nicht über 90° lag, war erst nach 20—24 Stunden Gewichtsconstanz eingetreten, und der Rückstand bestand aus vollkommen stickstofffreier Phtalsäure. Bei $120-125^{\circ}$ wurde dasselbe Resultat nach 4—6stündigem Erhitzen erreicht. Die Gewichtsabnahme entspricht genau dem Verlust von einem Molekül Anilin.

Analyse: Ber. Procente: Anilin 35.90.

Gef. » » 35.98, 36.08, 35.86, 35.94.

Höher wie 125° darf man nicht erhitzen, da sonst Verflüchtigung von Phtalsäure eintritt.

Erwärmt man dagegen das phtalsaure Anilin rasch auf $160-200^{\circ}$, so geht es in der Hauptmenge in Phtalanil über, dem nur etwas Phtalsäureanhydrid beigemischt ist. Der Verlust betrug 18.3 pCt. und 18.7 pCt., während der Bildung von Phtalanil 13.9 pCt. und dem Uebergang in Phtalsäureanhydrid 43 pCt. entsprechen.

Der Schmelzpunkt von 155° blieb auch beim Umkrystallisiren des phtalساuren Anilins derselbe. Es ist sehr reichlich in heissem Alkohol, viel weniger in kaltem Alkohol, nicht sehr reichlich in Aether und kaum in Ligroin löslich.

Phtalsaures α -Naphthylamin, $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$, wurde wie das vorhergehende Salz dargestellt. Alle Proben von Phtalsäure lieferten dasselbe bei $159-160^{\circ}$ schmelzende Salz, welches nur ein Molekül Naphthylamin enthält.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_4$.

Procente: C 69.90, H 4.86, N 4.53.

Gef. » » 69.40, 69.50, » 5.11, 4.91, » 4.65, 4.80.

Dieses Salz zersetzt sich noch nicht bei $90-100^{\circ}$; beim Erwärmen auf $115-125^{\circ}$ kann man es aber vollkommen spalten; doch war dazu eine Zeit von 36—40 Stunden erforderlich. Es bleibt reine Phtalsäure zurück, und der Gewichtsverlust entspricht einem Molekül Naphthylamin.

Analyse: Ber. Procente: Naphthylamin 46.28.

Gef. » » 46.27.

Taucht man das phtalsaure Naphthylamin in ein auf ungefähr 190° erhitztes Bad, so wird es nach wenigen Minuten quantitativ in Naphthylphtalimid verwandelt. Der Gewichtsverlust betrug 11.77 pCt., während die Rechnung 11.65 pCt. ergibt. Das phtalsaure α -Naphthylamin lässt sich gut aus Alkohol in grossen Tafeln oder Säulen erhalten. Es ist in heissem Alkohol reichlich und weniger in kaltem löslich. Nach Howe soll die α - wie die β -Phtalsäure beim Vermischen einer alkoholischen Lösung der Säure mit zwei Molekülen Naphthyl-

amin Salze, $C_6H_5O_4(C_{10}H_7NH_2)_2$ liefern, von denen das erstere bei 163° und das andere bei 155° schmilzt. Sowohl bei Anwendung von 2 wie von 3 Molekülen α -Naphtylamin für ein Molekül Phtalsäure erhielt ich immer obiges saure Salz.

Phtalsaures Chinolin, $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot NHC_9H_7$, ist in Alkohol viel löslicher als die vorhergehenden Salze, man verwendet daher zur Darstellung weniger Alkohol als zum Lösen der Phtalsäure bei gewöhnlicher Temperatur nöthig ist. Auf Chinolinzusatz geht dann alle Phtalsäure rasch in Lösung, aber meist erst nach längerem Stehen krystallisirt das Salz aus. Auch hier wurde, bei Anwendung von genau zwei Molekülen Chinolin und Vermeidung von Erwärmen, aus der nach obigen drei Methoden erhaltenen Phtalsäure immer dieselbe bei $98-99^\circ$ schmelzende Verbindung gebildet. Nach Howe schmilzt das Chinolinsalz der α -Phtalsäure bei 98° und dasjenige der β -Säure bei 92° . Während nach Howe neutrale Salze entstehen sollen, entsprechen meine Analysen einem sauren Salz.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}O_4N$ Proc. C 69.15, H 4.40, N 4.75

» » $C_{26}H_{20}N_2O_4$ » » 73.54, » 4.68, » 6.60

Gef. » » 68.73, » 4.63, » 4.93, 4.60.

Bei längerem Liegen im Exsiccator über Schwefelsäure tritt ein Chinolinverlust ein, und die Analysen ergeben dann etwas weniger Kohlenstoff und Stickstoff. Bei diesem Salz konnte die Zusammensetzung nicht durch Erhitzen controllirt werden. Schon bei $90-100^\circ$ bleibt bei längerem Erwärmen nur wenig Substanz zurück, und zwar weniger als selbst einem Verlust von zwei Molekülen Chinolin entsprechen würde. Beim Erwärmen auf 120° verflüchtigt sich fast das ganze Salz nach einigen Stunden; und der aus Phtalsäure bestehende Rückstand entsprach nur noch ungefähr 10 pCt. der angewandten Menge.

Nach Howe soll ferner die β -Phtalsäure sich beim Reduciren in anderer Weise verhalten wie die α -Phtalsäure. Während letztere die von A. Baeyer beschriebene Δ -3.5-Dihydrophtalsäure liefert, welche in der Kälte eine ammoniakalische Silberlösung nicht reducirt, soll die aus β -Phtalsäure entstehende Dihydrosäure Silberlösung in der Kälte reduciren. Proben von Phtalsäure, welche nach den beiden von Howe für die Gewinnung von β -Phtalsäure angegebenen Bedingungen dargestellt waren, wurden unter genauem Einhalten der von A. Baeyer für Δ -3.5-Dihydrophtalsäure gegebenen Vorschrift mit Natriumamalgam behandelt. Die erhaltene Säure reducirt die Silberlösung in der Kälte nicht, aber beim Erwärmen und stimmt auch in Betreff der anderen Eigenschaften mit Baeyer's Δ -3.5-Dihydrophtalsäure überein.

Da es mir trotz vieler Versuche nicht gelungen war, die von Howe als β -Phtalsäure bezeichnete Modification zu erhalten, so suchte ich nach einer Erklärung der Howe'schen Beobachtungen. Es erschien als möglich, dass vielleicht im Handel eine Phtalsäure vorkomme, welche eine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure enthält. Der Uebergang der niedrig schmelzenden Phtalsäure in die höher schmelzende bei längerem Kochen mit Wasser würde sich dann erklären. Ich habe nun eine Reihe von Proben der beiden im Handel vorkommenden Sorten von Phtalsäureanhydrid, der geschmolzenen wie der sublimirten, untersucht und gefunden, dass man sie als chemisch rein bezeichnen kann. Dasselbe Resultat ergab eine käuflich bezogene krystallisirte Phtalsäure. Der Freundlichkeit der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik verdanke ich eine Probe roher Phtalsäure, welche durch directe Oxydation des Naphtalins gewonnen wird. Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik ist es schon seit 1880 gelungen, diese directe Oxydation technisch durchzuführen; die alte Laurent'sche Methode, Behandeln von Naphtalintetrachlorid mit Salpetersäure, welche in einigen neueren technischen Werken noch als die alleinige Fabrikationsweise angeführt wird, dürfte jetzt im Grossen nicht mehr benutzt werden¹⁾.

Obige rohe Phtalsäure enthält nur sehr wenig mit Wasserdämpfen flüchtige Substanzen, welche wesentlich aus dem bei 125° schmelzenden Naphtochinon bestehen.

Auf diese geringen Verunreinigungen lassen sich nun die Howe'schen Beobachtungen nicht zurückführen. Die rohe Säure gab direct ein bei 154—155° schmelzendes Anilinsalz. Ich finde nun für die Howe'schen Beobachtungen keine andere Erklärung, als die Annahme, dass sein Anhydrid zufällig eine fremde Beimengung enthielt. Bei seiner zweiten Methode, die β -Säure durch mehrstündiges Erhitzen von Phtalsäure mit 30procentiger Natronlauge darzustellen, kann leicht ein benzoësäurehaltiges Product entstehen. Sorgt man nicht dafür, dass durch Zutropfen von Wasser oder durch Anwendung eines

¹⁾ Ausser der erwähnten directen Oxydation des Naphtalins zu Phtalsäure ist, unter den technischen Gewinnungsweisen die Ueberführung des Naphtalins in Phtalonsäure und die weitere Oxydation derselben zu Phtalsäure zu nennen. Dieses von Tscherniac aufgefundene, im Jahre 1894 patentirte Verfahren soll sich im Grossen glatt durchführen lassen. Auf eine neue, auch theoretisch interessante Methode, Naphtalin direct zu oxydiren, hat in diesem Jahre die Badische Anilin- und Soda-Fabrik ein Patent eingereicht. Nach demselben wird Naphtalin und ebenso eine Reihe Derivate, wie die Naphtole, die Naphtylamine und Sulfosäuren, beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure und Quecksilber oder Quecksilbersulfat auf 220—300° in Sulfophtalsäure und bei einer Temperatur über 300° in Phtalsäureanhydrid verwandelt.

Rückflusskühlers ein Eintrocknen verhindert wird, so bildet sich Benzoësäure. Diese Umwandlung der Phtalsäure beim Erhitzen mit Aetznatron beginnt bei ungefähr 250°. Wird die Temperatur bis etwas über 300° gesteigert, so wird reichlich Benzoësäure erhalten. Tritt kein Eintrocknen der 30procentigen Natronlauge ein, so ist, wie aus dem Obigen hervorgeht, keine Veränderung der Phtalsäure zu constatiren.

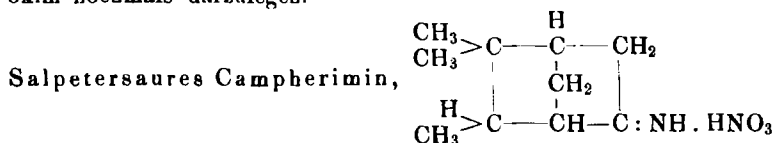
Bei den mitgetheilten Versuchen bin ich aufs Beste durch Hrn. Dr. Honegger unterstützt worden.

529. Fr. Mahla und Ferd. Tiemann:
Ueber einige Umwandlungsproducte des Campheroxims
und Fenchonoxims.

[Aus dem Berliner I. Chem. Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns¹⁾ über Camphenylnitramin und salpetersaures Campherimin berichtet. Wir kommen auf diese Untersuchung heute zurück, um die Einzelheiten derselben mitzuthellen, und um gegenüber den Veröffentlichungen von A. Angeli und E. Rimini²⁾ über Pernitrosocampher unsere Ansichten über die chemische Natur der Einwirkungsproducte von salpetriger Säure auf Campheroxim nochmals darzulegen.



Dies Salz scheidet sich in fester Form aus, wenn man freie salpetrige Säure auf eine ätherische Lösung von Campheroxim wirken lässt. Man hält dabei zweckmässig die in der früheren Mittheilung³⁾ bereits beschriebenen Bedingungen inne, d. h. man schichtet in einem Scheidetrichter die ätherische Campheroximlösung über eine concentrirte wässrige Lösung von überschüssigem Natriumnitrit, fügt durch ein Trichterrohr eine zur Zersetzung dieses Salzes nicht ganz genügende Menge Schwefelsäure hinzu, schüttelt um, damit die in Freiheit gesetzte salpetrige Säure vom Aether aufgenommen wird, trennt alsdann die wässrige Salzlösung sofort ab und giesst die ätherische Lösung durch ein trockenes Filter. Diese färbt sich bald blaviolett und darnach tief dunkelroth. Gleichzeitig tritt eine heftige Reaction ein, bei welcher der Aether zuweilen in's Sieden geräth.

¹⁾ Ferd. Tiemann, diese Berichte 28, 1079.

²⁾ Diese Berichte 28, 1077. Gazz. chim. 25, 1, 406; 26, 1, 29 und 34.

³⁾ Diese Berichte 28, 1080.