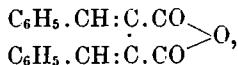


475. Hans Stobbe: Ein Produkt der Lichtwirkung auf Diphenylfulgid und der Polymerisation der Phenylpropionsäure.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 25. Juni 1907; mitget. in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Bei der Belichtung einer Benzollösung des citronengelben Diphenylfulgids¹⁾ (Dibenzalbernsteinsäureanhydrids),



entsteht neben mehreren anderen Produkten ein farbloses Anhydrid, dem man auf Grund zahlreicher Elementaranalysen und auf Grund einiger Molekulargewichtsbestimmungen entweder die empirische Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3$ oder die um zwei Wasserstoffatome ärmere Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_3$ beilegen konnte.

Ein Anhydrid der letzteren Formel ist nun schon früher von Michael und Bucher²⁾ bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenylpropionsäure, ferner von Langer³⁾, Manthey⁴⁾, Halvorsen⁵⁾ beim Digerieren von Phenylpropionsäure mit Phosphoroxychlorid und schließlich von Ruhemann und Meriman⁶⁾ unerwarteterweise bei einer Reaktion zwischen Pyridin, Phenylpropionsäurechlorid und Acetylacetone erhalten worden.

Alle diese Präparate zeigten nach den vorliegenden Beschreibungen eine große Ähnlichkeit mit dem von mir erhaltenen Anhydride, aber auch, besonders in dem chemischen Verhalten, einige Abweichungen. Ich konnte mich daher nicht entschließen, sie alle ohne weiteres für identisch zu erklären, sondern habe das Anhydrid nach dem Verfahren von Michael und Bucher einerseits und von Langer andererseits darstellen lassen, um es direkt mit dem meinigen vergleichen zu können. Außerdem war Hr. Professor Michael so gütig, mir eine Probe der von ihm selbst bereiteten Substanz zu übersenden, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage. Bei einer Prüfung der physikalischen Konstanten der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Präparate, des Schmelzpunkts der Individuen und ihrer Gemische, der Löslichkeiten, der optischen Eigenschaften zeigte sich ihre Identität. Zu demselben Resultat führte auch eine krystallographische Untersuchung, die Hr. Professor Dr. Reinisch so freund-

¹⁾ Stobbe und Naoum, diese Berichte 37, 2244 [1904].

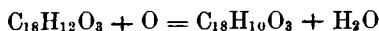
²⁾ American Chem. Journ. 20, 93 [1898].

³⁾ Diese Berichte 32, 2478 [1899]. ⁴⁾ Diese Berichte 33, 3083 [1900].

⁵⁾ Diese Berichte 35, 1407 [1902].

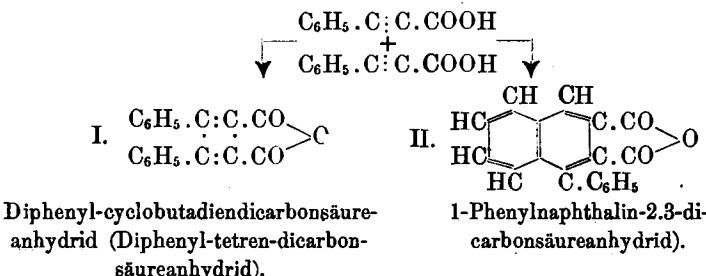
⁶⁾ Journ. Chem. Soc. 87, 1389 [1905].

lich war, auf meine Veranlassung auszuführen. Ferner waren auch die aus den drei verschiedenen Anhydridproben gewonnenen Derivate, die freie Säure, die Salze und der Diäthylester identisch. Hiermit war also zunächst bewiesen, daß die Photoreaktion des Diphenylfulgids ein Oxydationsprozeß ist, der durch die Gleichung



auszudrücken ist.

Über die Konstitution dieses Anhydrids sind die Meinungen geteilt. Lancer, Manthey und Halvorsen sind der Ansicht, daß die Phenylpropionsäure sich polymerisiere unter gleichzeitiger Wasserabspaltung zu einem Anhydride der Diphenylcyclobutadienedicarbonsäure (I). Michael und Bucher nehmen an, daß der Polymerisationsvorgang führe zu einem 1-Phenylnaphthalin-2,3-dicarbonsäure-anhydrid (II).

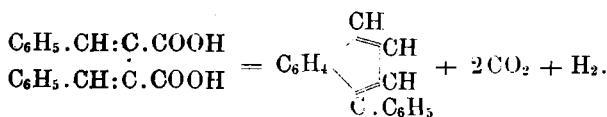


Da nun keiner der genannten Forscher einen vollständig einwandfreien Beweis für die eine oder die andere Formel erbracht hat und da ferner die endgültige Entscheidung dieser Frage für die Deutung des Verlaufes der »oxydativen Photoreaktion« des Diphenylfulgids von größter Wichtigkeit war, habe ich das Anhydrid teils nach den bereits angewandten, teils nach anderen Methoden unter der geschickten Mithilfe meiner Schüler Viktor von Vigier und Willy Keding von neuem untersucht.

Michael und Bucher erhielten bei der trocknen Destillation des Bariumsalzes der Säure $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4$ mit überschüssigem Barythydrat das 1-Phenylnaphthalin. Wir haben diesen Versuch wiederholt und können die Angaben der beiden Forscher zur Hauptsache bestätigen. Nur können wir uns nicht der Ansicht anschließen, als ob durch diese Reaktion die Formel einer 1-Phenylnaphthalindicarbonsäure für die Säure $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4$ einwandfrei bewiesen sei¹⁾. Das 1-Phenylnaphthalin bildet sich nämlich auch aus der Diphenylfulgensäure (Dibenzal-

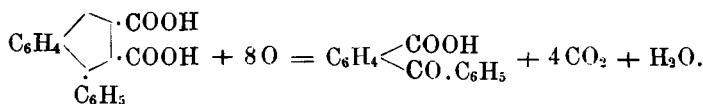
¹⁾ Vergl. A. Michael, diese Berichte **39**, 1911 [1906].

bernsteinsäure), die sicher kein Naphthalinderivat ist, nach folgender Gleichung!



Der Prozeß verläuft unter Wasserstoffabspaltung wie etwa die Bildung des Anthracens aus Toluol, des Fluorens aus Diphenyl, des Phenanthrens aus Styrol bei den Graebeischen Synthesen. Der eigentlich erwartete Kohlenwasserstoff, das Diphenylbutadien, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ¹⁾, wurde von uns nicht beobachtet. Man erkennt also wieder, wie wenig geeignet gerade pyrogene Reaktionen zu Konstitutionsbestimmungen sind²⁾ und wie speziell in dem vorliegenden Falle die Entstehung des 1-Phenylnaphthalins allein nicht beweisend sein kann einerseits für die Formel der Diphenylfulgensäure und andererseits für die von Michael aufgestellte Formel der Säure $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4$.

Diese letztere Formel, die wir trotzdem als die richtige erkannt haben, wird erst gestützt durch die zuerst von uns beobachtete Tatsache, daß die Säure oder besser ihr Anhydrid bei der Oxydation mit Chromsäure unter starker Kohlensäureentwicklung *o*-Benzoylbenzoësäure liefert. Dieser Vorgang ist natürlich nur bei Zugrundelegung der Formel einer 1-Phenylnaphthalindicarbonsäure und demnach nur durch folgende Gleichung zu deuten:



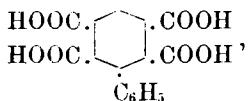
Die von Lancer, Manthey und Halvorsen aufgestellte Formel einer Diphenylcyclobutadiendicarbonsäure (I) wird diesen Tatsachen nicht gerecht; nach ihr müßte man Benzil als Oxydationsprodukt erwarten.

Außer mit Chromsäure haben wir die Phenylnaphthalindicarbonsäure wiederholt mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung

¹⁾ Rebuffat, Gaz. chim. Ital. **15**, 107 [1885]; Tiffenau, Compt. rend. **135**, 1347 [1902]; Thiele und Schleussner, Ann. d. Chem. **306**, 198 [1899].

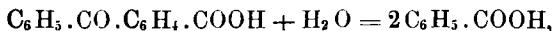
²⁾ Man vergleiche ferner die Bildung cyclischer Kohlenwasserstoffe bei der Destillation anderer Butadiencarbonsäuren (O. Doeblin, diese Berichte **35**, 2129 [1902]; **40**, 146 und 148 [1907]). Von den beiden stereoisomeren Cinnamylidenmalonsäuren $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{C}(\text{COOH})_2$ liefert beispielsweise die eine kein Phenylbutadien $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{CH}_2$, die andere nur ganz geringe Mengen dieses Kohlenwasserstoffes.

oxydiert. Dieses Verfahren führte uns, trotz Einhaltung gleicher Versuchsbedingungen, zu verschiedenen Resultaten, ein Umstand, der wahrscheinlich auch die Abweichungen unserer Befunde von denen Michaels und Buchers erklären wird. Diese beiden Forscher erhielten als Hauptprodukt eine ganz unscharf schmelzende Säure, der sie wegen ihrer Fähigkeit, ein Doppelanhydrid zu bilden und wegen ihres Zerfalls in Diphenyl und Kohlensäure bei der Destillation des Baryumsalzes die Formel einer Diphenyltetracarbonsäure,

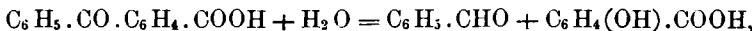


gaben.

Wir dagegen haben selbst bei sehr vorsichtiger Oxydation immer nur harzige Säuren, Oxalsäure, Benzoesäure, ein einziges Mal eine hochmolekulare, in Wasser verhältnismäßig leicht lösliche Säure (Schmp. 200°) und einmal sogar Benzaldehyd erhalten; die eben erwähnte Diphenyltetracarbonsäure, Phthalsäure, *o*-Benzoylbenzoësäure, auch Benzil wurden von uns nie beobachtet. Hieraus folgt, daß die Phenylnaphthalindicarbonsäure leicht tiefergehende Zersetzung erleidet, und daß deshalb diese Reaktion wenig zur Aufklärung ihrer Konstitution beitragen kann. Sonderbar ist die Bildung des Benzaldehyds, die auf den ersten Blick unvereinbar erscheint mit der Formel der Dicarbonsäure. Eine Erklärung bietet jedoch die Tatsache, daß der Aldehyd nicht etwa zu Anfang der Reaktion auftritt, sondern erst, nachdem etwa die Hälfte des Oxydationsmittels verbraucht ist; er wird daher nicht aus der ursprünglichen Säure direkt, sondern aus einem ihrer Oxydationsprodukte entstehen. Nimmt man als solches *o*-Benzoylbenzoësäure an, so kann diese als Derivat des Benzophenons in der allmählich stark alkalisch gewordenen Reaktionsflüssigkeit hydrolytisch gespalten werden, einerseits in 2 Moleküle Benzoesäure:

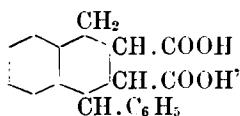


andererseits in Benzaldehyd und Salicylsäure:

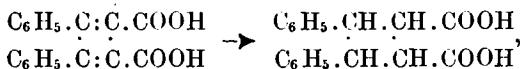


von denen die letztere unter dem Einfluß des Oxydationsmittels gleich weiter verändert wird. Ein Beweis für diese Auffassung ist auch die große Ausbeute an Benzoesäure. Während aus der Phenylnaphthalindicarbonsäure bei rein oxydativer Spaltung im Höchstfalle 41% Benzoesäure erwartet werden durften, wurden von uns in einem Falle über 60% isoliert.

Die Reduktion der Phenylnaphthalindicarbonsäure haben wir nach zwei Methoden ausgeführt, einmal durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die wäßrige Lösung des Natriumsalzes, das andere Mal durch Einwirkung von Zink auf die Eisessiglösung des Anhydrides. Auch hierbei sind wir zu Resultaten gelangt, die teilweise von denen Michaels und Buchers abweichen. Nach dem ersten Verfahren erhielten wir in Übereinstimmung mit ihnen die 1-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalindicarbonsäure (Schmp. 204°, Zersetzungspunkt 207°),



die wir leicht mit Chromsäure zu *o*-Benzoylbenzoësäure oxydieren konnten. Hierdurch wurde nicht nur die Konstitution dieser hydrierten Säure $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$, sondern auch diejenige der ursprünglichen, nicht hydrierten Säure $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4$ festgelegt und zugleich wiederum bewiesen, daß die letztere nicht etwa die eingangs erwähnte Formel I von Lanser, Manthey und Halvorsen haben kann. Denn eine Säure dieser Struktur müßte bei der erschöpfenden Reduktion β -Truxillsäure,



liefern. Zufälligerweise hat nun die β -Truxillsäure (Schmp. 206°), worauf schon Michael hinwies, einige Ähnlichkeiten mit der isomeren Phenylnaphthalindicarbonsäure, so daß man sie vielleicht bei oberflächlicher Betrachtung für identisch halten könnte. Eine genauere Untersuchung zeigt aber ihre Verschiedenheit. Ein Gemisch beider Säuren zeigt starke Schmelzpunktsdepression; β -Truxillsäure liefert bei der oxydativen Spaltung Benzil¹⁾ und wird auch, wie wir uns an einem Präparate, das wir Herrn Geheimrat Liebermann verdanken, überzeugten, viel langsamer oxydiert als die tetrahydrierte und nicht hydrierte Phenylnaphthalindicarbonsäure. Die genauen Zeitangaben finden sich in der folgenden Tabelle.

Für die drei Parallelversuche wurden je 0.1 g Säure in 0.2 g Kaliumcarbonat und 2 g Wasser gelöst, auf 0° abgekühlt und gleichzeitig je ein Tropfen einer $\frac{1}{30}$ Normal-Permanganatlösung zugesetzt. Die jeweilig zugesetzte Permanganatmenge galt als verbraucht, wenn die Flüssigkeiten gelblich bis bräunlich geworden waren, oder wenn ihr Meniskus keinen bläulichen Schein mehr zeigte.

¹⁾ C. Liebermann, diese Berichte **22**, 2254 [1889].

	A	B	C
Tropfen	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CH}.\text{COOH} \\ \\ \text{CH}.\text{COOH} \\ \\ \text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ 1-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2,3-dicarbonsäure oxydiert nach	$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{C}.\text{COOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}.\text{COOH} \end{array}$ 1-Phenylnaphthalin-2,3-dicarbonsäure oxydiert nach	$\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_5.\text{CH}.\text{CH}.\text{COOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}.\text{CH}.\text{COOH} \end{array}$ β -Truxillsäure oxydiert nach
1	3 Min. 46 Sek.	1 Stunde 14 Min.	6 Stunden
2	3 » 23 »	3 Stunden	9 »
3	3 » 30 »	3 »	9 »
4	3 » 30 »	3 »	9 »

Die große Zeitdifferenz in der Oxydationsgeschwindigkeit der tetrahydrierten (A) und der nicht hydrierten Phenylnaphthalindicarbonsäure (B) entspricht vollkommen den Beobachtungen A. von Baeyers¹⁾ für die α -Naphthoësäure und die 1,2,3,4-Tetrahydro- α -naphthoësäure. Auch hier wird die letztere Säure in 30 mal kürzerer Zeit oxydiert als die nicht hydrierte Säure.

Die 1-Phenyl-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalindicarbonsäure wird sehr leicht schon durch bloßes Übergießen mit kaltem Acetylchlorid in ein bei 155° schmelzendes Anhydrid verwandelt. Michael und Bucher gewannen dieselbe Verbindung durch Erhitzen der Dicarbonsäure mit Essigsäureanhydrid und notieren als Schmelztemperatur $145-150^\circ$. Außer nach diesen beiden Verfahren kann man dasselbe Anhydrid $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$, direkt durch Reduktion des 1-Phenylnaphthalindicarbonsäureanhydrids mit Zink und Essigsäure gewinnen:



Daß bei dieser Reaktion, wie Michael und Bucher beschreiben, ein Lacton $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (Schmp. $135-137^\circ$),



entstehe, haben wir nicht beobachtet. Wohl erhielten auch wir ein bei der angegebenen Temperatur schmelzendes, schwach gelbgrünes

¹⁾ Ann. d. Chem. 266, 184 [1891].

Produkt, das aber durch wiederholtes Umkristallisieren das rein weiße Tetrahydronaphthalindicarbonsäureanhydrid (Schmp. 155°) lieferte.

Als letzter Beweis für die Konstitution der 1-Phenylnaphthalindicarbonsäure diente uns ihr Verhalten gegen eiskalte, konzentrierte Schwefelsäure. Sie liefert hierbei eine Naphthofluorenondicarbonsäure, die in der folgenden Abhandlung beschrieben ist.

Experimentelles.

(Nach Versuchen von Phokion Naóum, Viktor von Vigier und Willy Keding.)

1. Darstellung des 1-Phenyl-2,3-dicarbonsäureanhydrids durch Belichtung einer jodhaltigen, gesättigten Benzol- oder Chloroformlösung des Diphenylfalgides. Das Endprodukt dieser Reaktion ist das Phenylnaphthalindicarbonsäureanhydrid, das sich wegen seiner Schwerlöslichkeit aus den belichteten Flüssigkeiten ausscheidet. Es wird zur Trennung von anderen, gleichfalls entstandenen Stoffen zunächst in Chloroform gelöst und der Verdampfungsrückstand dieser Lösung aus Eisessig oder Benzol umkristallisiert. Das Anhydrid schmilzt bei 255° ohne Zersetzung. Die Analysen boten erhebliche Schwierigkeiten; man mußte die Substanz innig mit pulverisiertem Kupferoxyd mengen, um die folgenden Werte zu erhalten.

0.1950 g Sbst.: 0.5590 g CO₂, 0.0702 g H₂O } Naóum.

0.2092 " " : 0.6000 " " , 0.0743 " " } Keding.

0.1308 " " : 0.3788 " " , 0.0468 " " } Keding.

0.1256 " " : 0.3625 " " , 0.0412 " " } Keding.

C₁₈H₁₀O₃. Ber. C 78.83, H 3.65.
Gef. " 78.18, 78.22, 78.99, 78.72, " 4.00, 3.95, 3.98, 3.65.

Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Chloroform (v. Vigier).

Lösungsmittel g	Substanz g	Erhöhung %	Mol.-Gew.	
			Gef.	Ber.
19.81	0.1716	0.110	288	276
19.6	0.3182	0.210	274	—

Diese Werte stimmen also überein mit denjenigen, die Langer für die Benzollösung und Michael für eine Phenollösung dieses Anhydrids gefunden haben.

2. Darstellung des 1-Phenyl-2,3-dicarbonsäureanhydrids aus Phenylpropionsäure. Hierbei befolgten wir genau die von Langer und von Michael angegebenen Vorschriften. Wir haben gefunden, daß das Michael'sche Verfahren (Verwendung von Essigsäureanhydrid) bequemer ist und bessere Ausbeuten liefert als das Langersche Verfahren (Verwendung von Phosphor-

oxychlorid). Die folgenden Analysen wurden mit einem nach Lancers Vorschrift hergestellten Anhydrid ausgeführt.

0.1477 g Sbst.: 0.4273 g CO₂, 0.0472 g H₂O. — 0.1352 g Sbst.: 0.3903 g CO₂, 0.0437 g H₂O.

C₁₈H₁₀O₃. Ber. C 78.83, H 3.65.
Gef. » 78.89, 78.73, » 3.55, 3.62.

Über die Eigenschaften des Anhydrids habe ich den bereits vorhandenen Angaben wenig hinzuzusetzen. Es ist leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Wasser, löslich in alkoholischen Alkalien und Piperidin; es wird von Sodalösung nur sehr langsam verändert.

Die 1-Phenylnaphthalin-2.3-dicarbonsäure.

Sie fällt beim Ansäuern ihrer Alkali- und Piperidinsalzlösungen nieder und zeigt bei langsamem Erhitzen genau denselben Schmelzpunkt (255°) wie ihr Anhydrid.

0.1805 g Sbst., lufttrocken: 0.4853 g CO₂, 0.0741 g H₂O } Naöum.
0.1821 g Sbst., » 0.4910 g CO₂, 0.0740 g H₂O } Naöum.
C₁₈H₁₂O₄. Ber. C 73.97, H 4.11.
Gef. » 73.33, 73.54, » 4.59, 4.55.

Die Gleichheit der Schmelzpunkte von Anhydrid und Säure ist darauf zurückzuführen, daß die letztere weit unterhalb der Schmelztemperatur, schon bei 140—150°, ein Moleköl Wasser verliert und dabei glatt, ohne Änderung des Aggregatzustandes, in das Anhydrid übergeht.

0.2516 g Säure, lufttrocken, verloren bei 150° 0.0152 g H₂O (Naöum).
— 0.3499 g Säure, lufttrocken, verloren bei 150° 0.0219 g H₂O (Keding).

C₁₈H₁₂O₄. Ber. H₂O 6.16. Gef. H₂O 6.04, 6.26.

Die erhitzte Substanz ist im Gegensatz zu der ursprünglichen unlöslich in Soda und löslich in Chloroform geworden. Alle diese Tatsachen waren Naöum und mir schon vor acht Jahren bekannt, also zu einer Zeit, als Michael und Bucher noch die Existenz der freien Phenylnaphthalindicarbonsäure in Abrede stellten¹⁾. Wir wollen nicht verhehlen, daß auch diese Abweichungen dazu beigetragen haben, an der Identität der nach den verschiedenen Verfahren bereiteten Säure zu zweifeln. Neuerdings hat ja nun Michael²⁾ selbst seine früheren Angaben über diese Säure und ihr Anhydrid berichtigt. Eine teilweise Anhydrisierung erleidet die Dicarbonsäure auch beim Erwärmen ihrer Eisessiglösung.

Die Phenylnaphthalindicarbonsäure fällt aus ihrer wäßrigen Lösung in Blättchen aus, die kein Krystallwasser enthalten. Aus Äther krystallisiert sie mit 1 Mol. Äther.

0.2214 g Säure verloren bei 70° 0.0440 g Äther.

C₁₈H₁₂O₄ + C₄H₁₀O. Ber. C₄H₁₀O 20.21. Gef. C₄H₁₀O 19.87.

¹⁾ Amer. Chem. Journ. **20**, 93 u. 116 [1898].

²⁾ Diese Berichte **39**, 1912 [1906].

Das Natriumsalz wurde durch Neutralisieren einer wäßrig-alkoholischen Lösung der Säure dargestellt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Aus warmer konzentrierter Lösung schied sich ein Salz (A) aus, das 1 Mol. Krystallwasser enthielt; aus einer verdünnten Lösung fiel beim Erkalten ein anderes Salz (B) aus, das 3 Mol. Krystallwasser enthielt.

0.2643 g lufttrocknes Salz A verloren bei 100° 0.0133 g H₂O.

C₁₈H₁₀O₄Na₂.H₂O. Ber. H₂O 5.08. Gef. H₂O 5.03.

0.1895 g lufttrocknes Salz B verloren bei 100° 0.0260 g H₂O.

C₁₈H₁₀O₄Na₂.3H₂O. Ber. H₂O 13.84. Gef. H₂O 13.72.

0.1760 g Salz, bei 100° getrocknet, gaben 0.0538 g Na₂CO₃.

C₁₈H₁₀O₄Na₂. Ber. Na 13.68. Gef. Na 13.27.

Die von uns erhaltenen Salze zeigen natürlich andere Krystallwasser-verhältnisse als das Salz C₁₈H₁₀O₄Na₂.4½H₂O, welches Michael und Bucher aus reinem Wasser resp. sodaalkalischer Flüssigkeit krystallisierten ließen.

Das Piperidinsalz wird erhalten auf Zusatz überschüssigen Piperidins zu einer konzentrierten, absolut-alkoholischen Lösung der Säure und nachheriger Fällung mit Äther. Sternförmig gruppierte Nadelchen, die bei 194—195° unter lebhafter Zersetzung schmelzen.

0.2307 g Sbst.: 12.5 ccm N (16°, 758.5 mm).

C₁₈H₁₂O₄(C₅H₁₁N)₂. Ber. N 6.06. Gef. N 6.38.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Chloroform, schwerer in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Äther, Petroläther und Benzol.

Oxydation des 1-Phenylnaphthalindicarbonsäureanhydrides mit Chromsäure. Zu einer kalten Eisessiglösung von 5 g Anhydrid werden 7.5 g Chromsäureanhydrid hinzugegeben. Nachdem die hierbei auftretende stürmische Gas- und Wärmeentwicklung nachgelassen hat, wird die Masse bis auf 70° erwärmt und nach dem Erkalten mit weiteren 22.5 g Chromsäure-anhydrid versetzt. Abermals heftige Reaktion, die zunächst wieder durch Kühlung gemildert und dann schließlich durch dreistündiges Erhitzen auf 100° zu Ende geführt wird. Das auf diese Weise erhaltene Reaktionsgemisch ist eine grüne Flüssigkeit, die durch Zusatz von Alkohol von überschüssiger Chromsäure befreit und im Vakuum zur Trockne verdampft wird. Zum Rückstand wird Wasser und Äther gegeben. Die ätherische Lösung hinterläßt beim Eindampfen *o*-Benzoylbenzoësäure, die aus Wasser in langen bei 94—95° schmelzenden Nadeln krystallisiert; sie wurde durch Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure in Anthrachinon verwandelt und dieses durch die Oxanthranolreaktion erkannt. Benzoësäure war in den Ätherextrakten nicht vorhanden.

Oxydation der 1-Phenylnaphthalindicarbonsäure mit Kaliumpermanganat. Da die bei den einzelnen Versuchen gewonnenen Resultate sehr verschieden waren, seien einige gesondert beschrieben.

Erster Versuch (nach Keding): 4 g Säure (1 Mol.) in wäßriger Kaliumcarbonatlösung wurden mit 10 g Kaliumpermanganat in 2-prozentiger

Lösung unter Eiskühlung und beständigem Rühren versetzt. Der Reaktionsverlauf ist sehr träge; erst nach drei Tagen war das Permanganat entfärbt. Durch Ausäthern der neutralen Reaktionsflüssigkeit erhält man weder Benzil noch Benzaldehyd, dessen Bildung auch während des ganzen Versuches selbst nicht durch den Geruch erkannt werden konnte. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung fielen nur harzige Produkte aus.

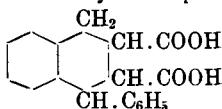
Zweiter Versuch (nach Keding): 20 g Phenylnaphthalindicarbonsäure wurden in der eben beschriebenen Weise mit 50 g Kaliumpermanganat oxydiert. Der Verlauf war während der ersten acht Stunden genau der gleiche wie beim ersten Versuch. Nach dieser Zeit machte sich plötzlich Benzaldehydgeruch bemerkbar. Um den Aldehyd vor weiterer Oxydation zu schützen, wurde die Reaktionsflüssigkeit mit Aether überschichtet, die ätherische Flüssigkeit eingedampft und in dem Rückstande der Aldehyd in bekannter Weise nachgewiesen. Die vom Braunstein abfiltrierte wäßrige Flüssigkeit, welche nach Verlauf von 18 Stunden entfärbt worden war, lieferte beim Ansäuern Benzoesäure. Die Gesamtausbeute, einschließlich der durch Oxydation des Benzaldehydes entstandenen Säure, betrug 63%.

Dritter Versuch (nach von Vigier): Die Versuchsanordnung und die Mengenverhältnisse waren genau die gleichen wie bei dem ersten Versuch. Benzaldehydgeruch konnte nicht wahrgenommen werden. Da nach einigen Tagen nicht völlige Entfärbung eingetreten war, wurde das überschüssige Permanganat durch Alkohol reduziert und die vom Braunstein abfiltrierte Reaktionsflüssigkeit nach dem Ansäuern bis zur Erschöpfung ausgeäthert. Der Rückstand des Ätherextraktes war eine allmählich erstarrende Masse, die nur teilweise in Benzol löslich war. Der benzollösliche Anteil war Benzoesäure; der unlösliche Anteil bestand aus Oxalsäure und einer anderen Säure, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 199—200° schmolz. Ihre Analysen lieferten folgende Werte: C 62.40 u. 62.51, H 4.83 u. 4.63. Bei der Molekulargewichtsbestimmung in siedender Acetonlösung wurden gefunden

Lösungs-mittel g	Substanz g	Siedepunkts-erhöhung g	Molekulargewicht
19.74	0.1111	0.030	330
19.54	0.2367	0.063	329
19.34	0.3338	0.090	314

Die Säure ist schwer löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, leichter in Aceton, leicht in Wasser. Sie wird durch heiße Permanganatlösung zu Benzoesäure oxydiert. Ihre Konstitution aufzuklären, ist uns wegen der geringen verfügbaren Menge nicht gelungen. Soviel steht aber fest, daß sie eine hochmolekulare sauerstoffreiche Säure ist, die als Zwischenprodukt vor dem gänzlichen Zerfall der Phenylnaphthalindicarbonsäure in Benzoesäure und Oxalsäure auftritt.

Reduktion der 1-Phenylnaphthalindicarbonsäure. Gewinnung
der 1-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalindicarbonsäure



und ihres Anhydrides.

a) Mit Natriumamalgam. 10 g Phenylnaphthalindicarbonsäure wurden mit Soda neutralisiert und in die auf 800 ccm verdünnte Lösung unter dauernder Rührung und unter Zuleitung eines Kohlensäurestromes 2000 g eines 4-prozentigen Natriumamalgams im Laufe von drei Tagen eingetragen. Nach vollständiger Zersetzung des Amalgams wurde abfiltriert und angesäuert und die dabei ausfallende weiße feste Masse abwechselnd aus Chloroform und Wasser umkristallisiert. Man erhält monokline Säulchen der Phenyltetrahydronaphthalindicarbonsäure, die bei 204° schmelzen und sich bei 207° zersetzen.

0.1605 g Sbst.: 0.4266 g CO₂, 0.0862 g H₂O.
C₁₈H₁₆O₄. Ber. C 72.97, H 5.40.
Gef. » 72.49, » 6.00.

Die aus den verschiedenen Mutterlaugen dieser Säure gewonnenen Produkte sind pastenartig, liefern aber ebenso wie die krystallisierte Säure beim Übergießen mit kaltem Acetylchlorid das 1-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalindicarbonsäureanhydrid, welches nach dem Umkristallisieren aus wenig Äther bei 155° schmilzt.

0.1019 g Sbst.: 0.2911 g CO₂, 0.0481 g H₂O. — 0.1344 g Sbst.: 0.3843 g CO₂, 0.0623 g H₂O.
C₁₈H₁₄O₃. Ber. C 77.70¹⁾, H 5.06.
Gef. » 77.91, 77.98, » 5.28, 5.19.

Das Anhydrid löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe.

b) Mit Zinkstaub und Eisessig. Zu einer siedenden Lösung von 5 g Phenylnaphthalindicarbonsäureanhydrid in 200 ccm Eisessig werden zunächst 2 g Zinkstaub und 2 g 25-prozentige Schwefelsäure gegeben und diese Zusätze im Laufe von zehn Stunden mehrfach wiederholt. Man erhält eine farblose Lösung, die filtriert und im Vakuum zur Trockne eingedunstet wird. Der Rückstand ist ölig; er wird mit Wasser gewaschen, in Äther gelöst, getrocknet und dann (wieder vom Lösungsmittel befreit) mit Acetylchlorid übergossen, um eventuell gebildete Dicarbonsäure zu anhydrisieren. Das nach dem Verdampfen des Acetylchlorids hinterbleibende Phenyltetrahydronaphthalindicarbonsäureanhydrid ist farblos und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus einem Äther-Petroläthergemisch bei 155°.

¹⁾ Die von Michael und Bucher angegebene Zahl (C = 77.15) ist wohl ein Druckfehler.
