

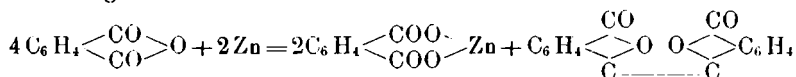
179. Arnold Reissert: Reduktionsversuche an den Anhydriden und Imiden der Phthalsäure und der Naphthalsäure.

(Eingegangen am 16. April 1913.)

J. Wislicenus¹⁾ erhielt bei der Reduktion des Phthalsäureanhydrids mit Zinkstaub und Eisessig ein Gemenge verschiedener Körper, aus dem er das Diphthalyl, dessen Hydroprodukt, ferner Hydro-diphthalyl-lactonsäure und endlich Phthalid isolieren konnte.

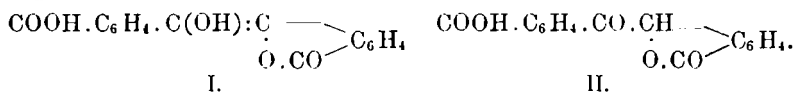
Der komplizierte Verlauf dieses Reduktionsprozesses läßt ihn zur Darstellung eines einzelnen der dabei auftretenden Produkte wenig geeignet erscheinen. Namentlich ist das Phthalid nach diesem Verfahren nur in recht umständlicher Weise und in mangelhafter Ausbeute erhältlich.

Einheitlicher verläuft nach demselben Autor²⁾ die Darstellung des Diphthalyls, wenn man Phthalsäureanhydrid mit Zinkstaub allein auf hohe Temperaturen erhitzt. Hier entsteht nach der Gleichung:



ein Gemisch von Diphthalyl und phthalsäurem Zink.

Eine Reihe von Versuchen zur Verbesserung dieser bekannten Verfahren ergab, daß man bei der Reduktion des Phthalsäureanhydrids mit Zinkstaub in neutraler Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur eine recht glatte Reduktion erzielen kann, bei welcher allerdings nur die Hälfte des Anhydrids der Reduktion unterliegt, während die andere Hälfte als Phthalsäure zurückgewonnen wird. Das Produkt der Reduktion ist in diesem Falle die Diphthalyl-lactonsäure, welcher man bisher die Formel I beigelegt hat, die aber wohl richtiger als ein Derivat des Benzoinis aufgefaßt und in folgender Weise II formuliert wird:



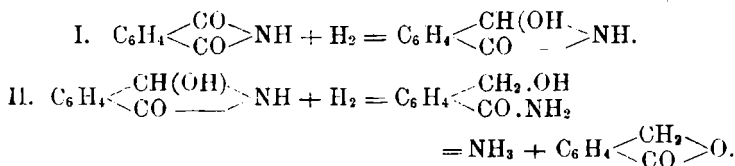
Die Reaktion schließt sich also in ihrem Verlauf ganz der vorher erwähnten an, nur daß hier an Stelle des Diphthalyls dessen hydrolytisches Spaltungsprodukt auftritt. Die Reduktion wird am besten in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Chlorcalcium vorgenommen.

¹⁾ B. 17, 2178 [1884]. ²⁾ B. 17, 2182 [1884].

Für das Phthalid, auf dessen Gewinnung es mir in erster Linie ankam, konnte also auf diesem Wege eine günstigere Darstellungsmethode nicht gefunden werden, und da dieser Körper auch nach den anderen bisher bekannten Verfahren nicht ganz leicht und auf einem einfachen Wege erhältlich ist, so habe ich meine Versuche auf das Phthalimid ausgedehnt, das ja als Ausgangsmaterial fast ebenso leicht und billig zu beschaffen ist wie das Anhydrid.

Die Reduktion des Phthalimids wurde zuerst von Graebe¹⁾ ausgeführt. Dieser Forscher erhielt bei Verwendung von Zinn und Salzsäure als Reduktionsmittel eine Base, welche er Phthalimidin nannte und der die Formel $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} NH$ beigelegt wurde. Diese dem Phthalid entsprechende Iminverbindung läßt sich durch Nitrosieren und Zersetzung der Nitrosoverbindung mit Alkali in guter Ausbeute in Phthalid überführen, ein Verfahren, welches wohl bis jetzt die beste Darstellungsmethode des Phthalids ist.

Wesentlich anders gestaltet sich die alkalische Reduktion des Phthalimids mit Zinkstaub. Sie verläuft in der Weise, daß in der Kälte nur 1 Mol. Wasserstoff addiert wird unter Bildung eines Oxyphthalimidins. In der Hitze wird alsdann ein zweites Molekül Wasserstoff verbraucht und unter Abspaltung von Ammoniak entsteht in fast quantitativer Ausbeute Phthalid:



Im Anschluß an die beschriebenen Versuche mit Phthalsäureanhydrid und -imid wurde auch die Reduktion des Anhydrids und Imids der Naphthalsäure studiert in der Hoffnung, daß es gelingen werde, auf diese Weise von der Naphthalsäurereihe aus zu Derivaten des Acenaphthenchinons zu gelangen, um so die recht schlecht verlaufende Oxydation des Acenaphthens zum Chinon durch ein glatter verlaufendes Verfahren zu ersetzen.

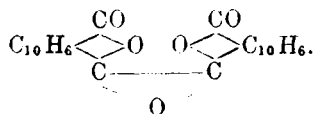
Diese Hoffnung hat sich nicht erfüllt, doch haben die angedeuteten Versuche so eigentümliche Resultate ergeben, daß ihre Veröffentlichung mir angezeigt erscheint.

Während das Phthalsäureanhydrid wegen seiner leichten Aufspaltbarkeit zu Phthalsäure nicht mit Zinkstaub und Alkali reduziert

¹⁾ B. 17, 2598 [1884]; A. 247, 291 [1888]. Über eine verbesserte Darstellung des Nitrosophthalimidins, vergl. Oppé, B. 46, 1099 [1913].

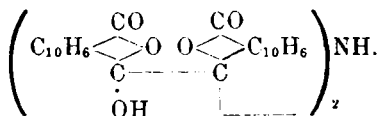
werden kann, läßt sich das wesentlich beständigere Naphthalsäureanhydrid mit diesem Agens zum großen Teil reduzieren. Ein Teil des Anhydrids wird freilich auch hier zur Säure aufgespalten und so der Reduktion entzogen. Während der Reduktion beobachtet man sehr auffallende Farbenercheinungen, welche im experimentellen Teil näher beschrieben sind.

Die Trennung des Reduktionsproduktes von nicht reduzierter Naphthalsäure bereitete einige Schwierigkeiten, doch konnte schließlich ein Verfahren aufgefunden werden, welches es gestattet, das Reduktionsprodukt frei von Naphthalsäure zu erhalten. Die Formel dieses Produktes ist $C_{24}H_{12}O_5$ und seine Konstitution läßt sich etwa durch folgende Formel ausdrücken:



Es scheint, daß zunächst eine noch weitergehende Hydrierung stattfindet, daß aber das primäre Produkt schon durch den Luftsauerstoff in alkalischer Lösung in das oben erwähnte wasserstoffärmere übergeht.

Wird das Reduktionsprodukt, das ich als Desoxy-naphthalsäure-anhydrid bezeichne, mit Ammoniak behandelt, so tritt ein Ammoniakrest in zwei Moleküle der Verbindung ein, und man erhält einen Körper, dessen Formel etwa in folgender Weise zu schreiben sein dürfte:



Diese Verbindung ist durch prächtige blaue bzw. violette Färbungen ihrer Alkalisalze ausgezeichnet. Die Färbungen erinnern lebhaft an diejenigen, welche man bei den Reduktionsprodukten des Acenaphthenchinons¹⁾ beobachtet, und es lag somit der Gedanke nahe, daß man es hier mit einem Körper zu tun habe, welcher in die Acenaphthenreihe zu rechnen sei; die Unfähigkeit des Produkts, mit Oxythionaphthen zu einem indigoiden Farbstoff oder dessen Leukoprodukt zusammenzutreten, macht es jedoch wahrscheinlicher, daß noch keine direkte Bindung zwischen den aus den Carboxylgruppen der Naphthalsäure stammenden Kohlenstoffatomen eingetreten ist, sondern daß der Körper als ein lactonartiges Derivat der Naphthalsäure oder richtiger

¹⁾ D. R. P. 224979 (Kalle & Co.).

einer reduzierten Naphthalsäure aufzufassen ist, wie es die obige Formel zum Ausdruck bringt.

Bei dem Versuch, das Naphthalimid in ähnlicher Weise wie das Phthalimid zu reduzieren und so zu einem Analogon des Phthalids zu gelangen, ergaben sich nur halb feste, nicht in analysenreinem Zustand erhältliche Substanzen, deren nähere Erforschung aufgegeben werden mußte.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Diphthalyl-lactonsäure.

100 g fein gepulvertes und gesiebtes Phthalsäureanhydrid werden im Verlauf einer Stunde eingetragen in eine Suspension von 30 g Zinkstaub (70-proz.) in einer Lösung von 75 g Chlorcalcium in 700 ccm 40-prozentigem Alkohol. Die Flüssigkeit wird durch Einstellen in kaltes Wasser auf einer Temperatur von 20—22° gehalten und während der ganzen Operation kräftig gerührt. Nach dem Eintragen des Anhydrids wird noch $\frac{1}{4}$ Stunde gerührt, darauf unter fortgesetztem Rühren so lange Salzsäure zugesetzt, bis der Kalkniederschlag sich gelöst hat (verbraucht 350 ccm $\frac{2}{1}$ -n. HCl). Die vom nicht verbrauchten Zinkstaub abfiltrierte Flüssigkeit wird weiter mit Salzsäure bis zur deutlichen Blaufärbung von Kongopapier versetzt und der Alkohol mit Wasserdampf abgetrieben. Falls der Zinkstaub noch Teilchen ungelösten Anhydrids enthält, wird er mit etwas Natronlauge ausgezogen und die filtrierte und angesäuerte Natrium-Salzlösung vor dem Abtreiben des Alkohols der Hauptlösung zugesetzt.

Aus der vom Alkohol befreiten Flüssigkeit scheidet sich die Diphthalyl-lactonsäure fast vollständig aus. Man filtriert sie zweckmäßig noch warm ab. Beim Erkalten der Mutterlauge scheidet sich dann noch eine geringe Menge der Säure im Gemisch mit einer zweiten Säure, wahrscheinlich Äthyl-phthalsäure, als klebrige Masse aus. Beim Auskochen mit Wasser erhält man daraus noch etwas reines Reduktionsprodukt. Die Mutterlauge von der Hauptmenge der Diphthalyl-lactonsäure wird bis auf 200 ccm eingedampft und läßt nun beim Erkalten die Phthalsäure ausfallen, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser rein ist.

Es wurden erhalten:

Diphthalyl-lactonsäure: 39.1 g, entsprechend 41.4% der Theorie.

Reine Phthalsäure: 55.7 g, entsprechend 49.6% der Theorie.

Die so erhaltene Diphthalyl-lactonsäure zeigt alle in der Literatur angegebenen Eigenschaften, namentlich auch den leichten Übergang in Diphthalylsäure.

Darstellung von Oxy-phthalimidin.

29.4 g Phthalimid werden im Verlauf einer halben Stunde eingetragen in ein Gemisch von 200 ccm $\frac{2}{1}$ -n. Natronlauge und 18 g Zinkstaub von 70%. Während des Eintragens wird am Rührwerk gerührt und durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt. Nach weiterem halbstündigem Rühren wird vom ungelösten Zink abfiltriert und unter sorgfältiger Vermeidung von Erwärmung so viel konzentrierte Salzsäure zugesetzt, daß Kongopapier deutlich blau gefärbt wird. Dabei fällt ein Teil des Reduktionsprodukts (13.8 g) als weiße Krystallmasse aus, während der Rest in der wäßrigen Flüssigkeit gelöst bleibt. Er läßt sich daraus durch Eindampfen nicht gewinnen, da die Verbindung sich bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt. Bei der beschriebenen Reduktion ist stets eine geringe Ammoniakabspaltung zu bemerken.

Durch Verdopplung der angewandten Zinkstaubmenge läßt sich eine weitergehende Reduktion in der Kälte nicht erzielen; man erhält lediglich dasselbe Produkt.

Durch rasches Umkrystallisieren aus Wasser, wobei man zweckmäßig erst nach teilweisem Abkühlen der Lösung von geringen ungelösten Anteilen abfiltriert, erhält man die neue Verbindung in gut ausgebildeten Nadeln, die bei sehr langsamem Erhitzen im Capillarrohr bei 171–172° schmelzen. Bei rascherem Erhitzen liegt der Schmelzpunkt um mehrere Grade höher.

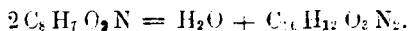
0.1591 g Sbst.: 0.3736 g CO₂, 0.0691 g H₂O. — 0.1865 g Sbst.: 15.4 ccm N (19°, 733.2 mm).

C₈H₇O₂N. Ber. C 64.41, H 4.73, N 9.40.

Gef. » 64.04, » 4.86, » 9.31.

In Alkohol ist der Körper leicht löslich, schwerer in Äther, schwer in Benzol. In Natronlauge löst er sich schon in der Kälte leicht auf und wird aus der Lösung durch Kohlensäure gefällt. Dieses Verhalten deutet auf das Vorhandensein einer sauren Imidgruppe hin, wie sie auch im Phthalimid vorhanden ist, so daß es wohl als sicher gelten kann, daß die Verbindung noch den ringförmigen Komplex des Phthalimids enthält und daß ihr die in der Einleitung gegebene Formel eines Oxy-phthalimidins zukommt.

Kocht man die Verbindung einige Zeit mit Eisessig, worin sie ziemlich leicht löslich ist, so krystallisiert beim Erkalten der Lösung eine schwerer lösliche hochschmelzende neue Verbindung aus, welche aus dem Oxy-phthalimidin nach folgender Gleichung entstanden ist:



Diese Verbindung krystallisiert in Nadelchen vom Schmp. 240—241°. Da eine Rückverwandlung in das Ausgangsmaterial sich nicht glatt bewerkstelligen ließ, ist anzunehmen, daß zwei Moleküle unter Kohlenstoffbindung mit einander zusammengetreten sind und daß der neuen Verbindung folgende Formel beigelegt werden muß:



0.1827 g Sbst.: 0.4575 g CO₂, 0.0762 g H₂O. — 0.1695 g Sbst.: 14.25 ccm N (16°, 738 mm).

C₁₆H₁₂O₃N₂. Ber, C 68.54, H 4.32, N 10.00.

Gef. » 68.29, » 4.67, » 9.64.

Darstellung von Phthalid.

147 g Phthalimid werden im Verlauf einer halben Stunde in ein Gemisch von 400 g 20-prozentiger Natronlauge und 180 g Zinkstaub (von 70%), welches am Rührwerk bewegt und von außen mit Eiswasser gekühlt wird, eingetragen. Man rührt dann noch 1/2 Stunde, versetzt den entstandenen dicken Brei mit 400 ccm Wasser und erwärmt anfangs gelinde, später, wenn die heftige Ammoniakentwicklung nachgelassen hat, bis zum Sieden und setzt das Kochen fort, bis die Flüssigkeitsmenge nur noch 400 ccm beträgt. Nun wird vom Zinkniederschlag abgesaugt und mit hochkonzentrierter Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion auf Kongopapier versetzt. Wird hierbei jede Erwärmung vermieden, so besteht der ausfallende Niederschlag aus Oxymethyl-benzoesäure, anderenfalls sind der Säure wechselnde Mengen von Phthalid beigemischt. Wegen der geringeren Wasserlöslichkeit des Phthalids empfiehlt es sich, das Produkt vollständig in dieses überzuführen, indem man die Flüssigkeit mit dem Niederschlag eine Stunde lang am Rückflußkühler kocht. Beim Erkalten scheidet sich dann das Phthalid in fast farblosen Massen aus.

Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 128.1 g, entsprechend 95.6% der Theorie.

Das so gewonnene Rohprodukt enthält noch geringe sodalösliche Beimengungen sowie ein schwer lösliches, wahrscheinlich in die Reihe der Diphthalyl-Verbindungen gehöriges Nebenprodukt. Man reinigt es daher, falls es sich um die Gewinnung eines ganz reinen Produktes handelt, entweder durch Destillation oder indem man es zunächst mit soviel verdünnter Sodalösung digeriert, daß die Flüssigkeit auch nach längerem Stehen alkalisch bleibt, und darauf aus Wasser umkrystallisiert, wobei der schwer lösliche Körper zurückbleibt.

Das so gereinigte Phthalid schmolz bei 73—74°.

0.1780 g Subst.: 0.4660 g CO_2 , 0.0754 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$. Ber. C 71.62, H 4.51.

Gef. » 71.40, » 4.74.

Darstellung von Desoxy-naphthalsäure-anhydrid.

Wenn man Naphthalsäureanhydrid mit verdünnter Natronlauge und Zinkstaub schüttelt, so beobachtet man eine sehr bald auftretende Blaufärbung, welche bei weiterem Zusatz von Natronlauge allmählich in Rot übergeht. Dieser Farbumschlag tritt rascher ein, wenn man die blaue Lösung der Luft aussetzt. Es scheint also, daß zunächst ein Reaktionsprodukt entsteht, dessen Alkaliverbindung blau gefärbt ist, das aber durch den Luftsauerstoff oder bei längerem Stehen auch spontan einen Teil seines Wasserstoffgehalts abgibt und nun einen Körper bildet, dessen Alkalisalz sich mit roter Farbe löst. Zur Darstellung des Produkts verfährt man folgendermaßen: 10 g Anhydrid, 4.6 g Zinkstaub (von 70%) und 100 ccm $\frac{1}{11}$ -n. Natronlauge werden in einer Schüttelflasche $\frac{1}{4}$ Stunde geschüttelt, wobei die Farbe der Lösung über blau in blaugrün bis grün übergeht. Nun werden weitere 50 ccm $\frac{1}{11}$ -n. Natronlauge zugesetzt und noch $1\frac{1}{2}$ Stunden geschüttelt. Die Flüssigkeit läßt man unter Luftabschluß stehen, bis die vorher graugrüne Farbe rein rot geworden ist. Man saugt vom Zinkniederschlag ab und neutralisiert genau mit Salzsäure. Hierdurch wird das Reduktionsprodukt zusammen mit dem gelösten Zinkoxyd gefällt, während die entstandene Naphthalsäure in Lösung bleibt. Sie läßt sich durch weiteren Säurezusatz und Aufkochen der Lösung als Anhydrid wiedergewinnen. Das abgesaugte Reduktionsprodukt wird durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure vom Zink befreit. Es stellt rötlichgelbe Krystallmassen dar. Da es nicht gelang, den Körper durch Umkrystallisieren zu reinigen, weil er bei längerem Kochen seiner Lösungen, z. B. in Eisessig teilweise wieder in Naphthalsäureanhydrid zurückverwandelt wird, so wurde er in der Weise gereinigt, daß man ihn unter Luftabschluß in Natronlauge löste, ansäuerte und die saure Lösung aufkochte.

Die Verbindung löst sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig. Sie schmilzt nach vorherigem Sintern bei $213\text{--}215^\circ$ unter Zersetzung und ist durch folgende Farbenreaktionen ausgezeichnet: Mit Sodalösung bildet sie ein unbeständiges blaues Salz, mit Natronlauge ein beständiges rotes. Um diese Farbenerscheinungen zu erkennen, verfährt man am besten so, daß man die Verbindung mit Alkohol übergießt, und vorsichtig Sodalösung zusetzt, wobei eine schön blaue Färbung entsteht, die bei längerem Stehen in gelbrot übergeht. Wird die blaue oder gelbrote Lösung mit Natronlauge versetzt, so wird sie sofort tiefrot.

0.2130 g Sbst.: 0.5905 g CO₂, 0.0626 g H₂O. — 0.1888 g Sbst.: 0.5228 g CO₂, 0.0592 g H₂O. — 0.2555 g Sbst.: 0.7125 g CO₂, 0.0796 g H₂O.

C₂₄H₁₂O₅. Ber. C 75.77,

H 3.18,

Gef. » 75.61; 75.52, 76.05, » 3.29, 3.51, 3.49.

Um das in der Einleitung erwähnte Ammoniak-Derivat des Desoxy-naphthalsäure-anhydrids darzustellen, verfährt man so, daß man 20 g des Körpers mit 200 ccm ²/₁-n. Ammoniaklösung etwa eine Viertelstunde lang innig verreibt, nötigenfalls filtriert und zu dem Filtrat 200 ccm doppeltnormale Natronlauge zusetzt, worauf sich die Lösung nach kurzer Zeit intensiv violett färbt. Beim vorsichtigen Zusatz von Mineralsäure geht die Färbung zunächst in eine rein blaue über und darauf entsteht ein zunächst blaugrauer, bei weiterem Säurezusatz gelbroter Niederschlag, welcher äußerst voluminös und schwer filtrierbar ist, beim Aufkochen mit der Flüssigkeit aber dichter wird und eine hellere Färbung annimmt. Da die Verbindung sich nicht umkrystallisieren ließ, wurde sie direkt der Analyse unterworfen. Die erhaltenen Zahlen stimmen zwar nicht genau mit der Theorie, indessen zeigt sich doch deutlich, daß bei der Entstehung des Körpers ein Molekül Ammoniak sich an zwei Moleküle Desoxy-naphthalsäure-anhydrid angelagert hat.

0.1429 g Sbst.: 0.3838 g CO₂, 0.0489 g H₂O. — 0.2400 g Sbst.: 4.1 ccm N (18°, 736 mm).

C₄₈H₂₇O₁₀N. Ber. C 74.11, H 3.48, N 1.80.

Gef. » 73.25, » 3.83, » 1.94.

180. Julius Schmidt und August Sigwart:

Über die Kondensation von Parachinonen mit hydrierten heterocyclischen Stickstoffverbindungen.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für reine u. pharmazeut. Chemie d. Techn. Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 16. April 1913.)

Gelegentlich der näheren Untersuchung des Hexahydro-carbazols¹⁾ machten wir die Beobachtung, daß es leicht mit Chinon in Reaktion tritt. Treffen nämlich beide Verbindungen in kalter, alkoholischer Lösung zusammen, so färbt sich die Flüssigkeit bald tief violettrot und scheidet nach kurzem Stehen reichliche Mengen von

¹⁾ B. 45, 1779 [1912].