

imid bei der Behandlung von Triphenylmethyl-bromamin mit Natrium-Methylat ist daher erwiesen.

Über weitere Resultate soll nach Abschluß der Arbeit berichtet werden.

Chicago, den 14. April 1913.

275. K. Dziewoński: Über den Abbau des Dekacyclens. I¹⁾.

(Eingegangen am 18. Juni 1913.)

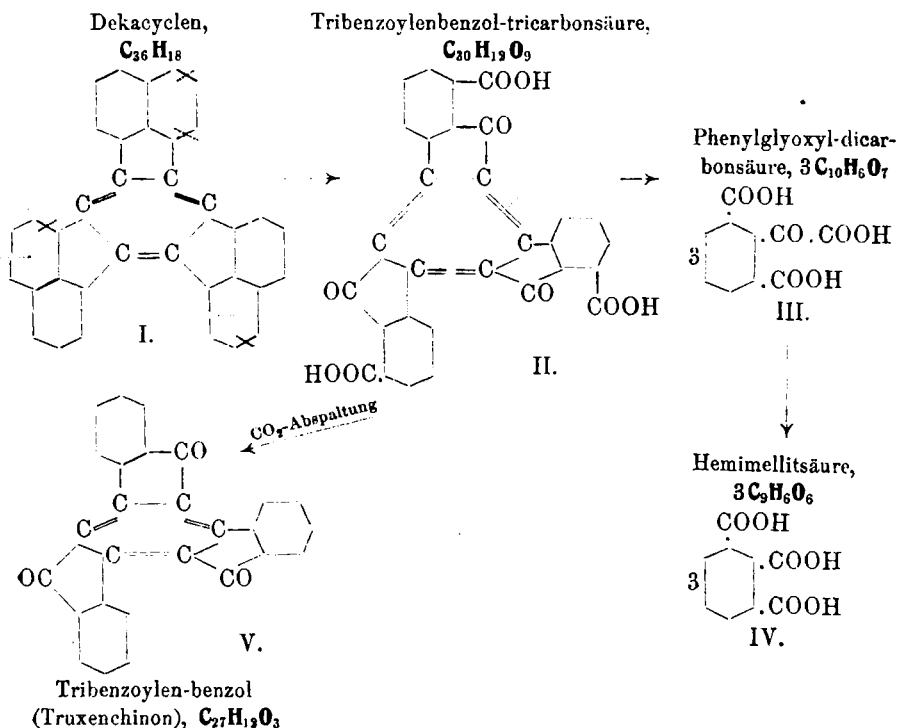
Vor etwa zehn Jahren²⁾ berichtete ich an dieser Stelle über die Synthese eines gelben, hochmolekularen Kohlenwasserstoffs, dem ich auf Grund seiner Bildungsweise aus Acenaphthen und seiner Molekulargewichtsbestimmung die Konstitution eines Trinaphthylbenzols zuschrieb. Meine Versuche, den Kohlenwasserstoff, den ich kurz Dekacyclen nannte, durch Oxydation zu spalten, blieben damals infolge seiner scheinbar sehr großen Widerstandsfähigkeit gegen Oxydationsmittel ohne jeden Erfolg und somit blieb auch die Aufgabe der direkten Strukturaufklärung dieser interessanten Verbindung auf dem Abbauewege unerfüllt. Neuerdings, nachdem ich das Studium des Dekacyclens wieder aufnahm, fand ich Bedingungen, bei denen durch eine sukzessiv durchgeführte Oxydation die Spaltung des Kohlenwasserstoffs in einfachste Benzolabkömmlinge glatt und mit fast quantitativer Ausbeute gelang. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß das Dekacyclen in ganz fein gepulvertem Zustande durch mehrstündiges Erhitzen mit Chromsäure-Gemisch (Natriumbichromat und ziemlich konzentrierte Schwefelsäure) angegriffen wird, und zwar unter Bildung einer roten, alkalilöslichen Substanz von ausgesprochenem Säurecharakter, deren analytische Erforschung uns die für die empirische Formel $C_{30}H_{12}O_9$ am besten stimmenden Resultate ergab. Ein besonderes Licht warf auf die Struktur des Oxydationsproduktes seine Destillation in Gegenwart von Calciumhydroxyd, bei der das Tribenzoylenbenzol (Truxenchinon) erhalten wurde. In Berücksichtigung dieser Tatsache konnte das Oxydationsprodukt des Dekacyclens als eine bisher unbekannte Tribenzoylenbenzolicarbonsäure erkannt werden. Als nun diese Substanz einer weiteren Oxydation mittels Kaliumpermanganates unterworfen wurde, entstanden, je nach den Bedingungen der Einwirkung, zwei

¹⁾ Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau in der Sitzung vom 7. Juli 1913.

²⁾ B. 36, 962, 3768 [1903].

bereits bekannte, dreibasische Säuren, und zwar die Phenylglyoxyldicarbonsäure und die Hemimellitsäure, beide von Graebe¹⁾ wohldefinierte Oxydationsprodukte des Acenaphthens bzw. des Naphthalsäureanhydrids. Ihre neue Bildungsweise aus Dekacyclen bewies nun, daß zwischen seiner Struktur und derjenigen der Naphthalsäure ein Zusammenhang besteht, d. h. daß in dem Molekülkomplex des Kohlenwasserstoffs die unveränderten Acenaphthylen-Reste ($C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} C \\ C \end{smallmatrix}$) enthalten sein müssen. Der ganze auf diese Weise

erforschte Zerfallprozeß des Dekacyclens eröffnet nun einen klaren Blick in dessen inneren Molekelbau. Es läßt sich durch Zuhilfenahme der Strukturformel entsprechender Spaltungsprodukte des Kohlenwasserstoffs sein Abbau folgendermaßen veranschaulichen:



Der ganze Oxydationsverlauf bedeutet somit eine neue Stütze für die Richtigkeit der früher aufgestellten Strukturformel des Dekacyclens (d. h. des Trinaphthylenbenzols) und gestattet dessen Bildungsreaktion

¹⁾ A. 290, 206 u. 217.

durch Einwirkung von Schwefel auf Acenaphthen als eine klassische Benzolring-Synthese zu betrachten.

Spezieller Teil.

I. Oxydation des Dekacyclens.

(Mitbearbeitet von J. Podgórska.)

Tribenzoylen-benzol-tricarbonsäure (Formel II).

Nach mehrfachen Versuchen, Dekacyclen zu oxydieren, die anfangs wegen Schwerlöslichkeit und Beständigkeit dieses Koblenwasserstoffs mißlangen, fanden wir folgende erfolgreiche Oxydationsmethode.

10 Tle. fein gepulvertes Dekacyclen wurden mit einem Gemisch von 200 Tln. konzentrierter Schwefelsäure, 400 Tln. Wasser und 150 Tln. Natriumbichromat während 12—14 Stunden auf der Porzellanschale über freiem Feuer erhitzt. Als die anfangs rotgelbe Farbe der Chromsäurelösung in die dunkelgrüne überging, wurde das Oxydationsgemisch mit viel Wasser versetzt, die ausgeschiedene bräunlichrote, amorphe Substanz auf dem Filter gesammelt und mit heißem Wasser gründlich durchgewaschen. Bei der Behandlung mit verdünnter Sodalösung ging das Oxydationsprodukt mit schöner, blutroter Farbe in Lösung, während kleine Mengen unveränderten Dekacyclens auf dem Filter ungelöst blieben. Die Ausbeute an rohem Oxydationsprodukt betrug stets 8—9 Tle. aus 10 Tln. Dekacyclen.

Aus der alkalischen Lösung wurde die freie Säure durch Zusatz von Salzsäure in Form von einem sehr voluminösen, gallertartigen, blutroten Niederschlag, der dem Aussehen nach sehr an frisch gefälltes Ferrihydroxyd erinnerte, ausgeschieden. Sie bildet eine in Wasser und in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Substanz; am leichtesten löst sie sich noch in siedendem Nitrobenzol, aus welcher Lösung sie beim Erkalten in Form einer bräunlichroten, mikrokristallinen, voluminösen Masse, die (unter dem Mikroskop gesehen) aus gelben Nadelchen besteht, ausfällt. Das reine Oxydationsprodukt schmilzt noch nicht bei 360° , beim starken Erhitzen im Probiergläschen entwickelt es gelbe Dämpfe. Es löst sich sehr leicht in wäßrigen Alkalien, Ammoniak und wird aus diesen Lösungen durch Zusatz von Erdalkalisalzen bzw. Schwermetallsalzen in Form der entsprechenden, wasserschwerlöslichen, blutroten oder braun gefärbten Salze ausgefällt. Die Säure ist auch in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit olivgrüner und in Natriumbisulfatlösung mit gelber Farbe löslich, sie scheidet sich aber aus diesen Lösungen durch Zusatz von Wasser bzw. verdünnter Mineralsäuren unverändert aus.

Die Elementaranalyse der aus siedendem Nitrobenzol umkristallisierten Substanz ergab folgende, für die Formel $C_{30}H_{12}O_9$ am besten stimmenden Zahlen.

0.1313 g Sbst.: 0.3339 g CO₂, 0.0312 g H₂O. — 0.1196 g Sbst.: 0.3078 g CO₂, 0.0287 g H₂O. — 0.1272 g Sbst.: 0.3270 g CO₂, 0.030 g H₂O.

C₃₀H₁₂O₉. Ber. C 69.77,

H 2.33.

Gef. » 69.35, 70.19, 70.10, » 2.64, 2.66, 2.62.

Das Silbersalz, C₃₀H₉O₉Ag₃, erhielten wir durch Fälln mit Silbernitrat der Ammoniumsalzlösung in Form eines flockigen, voluminösen, in Wasser sehr schwer löslichen, braunen Niederschlages.

0.4717 g Sbst. (bei 120° getr.): 0.1812 g Ag. — 0.4062 g getr. Sbst.: 0.1570 g Ag.

C₃₀H₉O₉Ag₃. Ber. Ag 38.72. Gef. Ag 38.41, 38.65.

Das Bariumsalz, (C₃₀H₉O₉)₂Ba₃. Rotbraunes, amorphes, in Wasser schwer lösliches Pulver. Es wurde durch Fällung der Ammoniumsalzlösung mit Bariumchlorid erhalten.

0.4032 g Sbst. (bei 120° getr.): 0.1928 g BaSO₄.

(C₃₀H₉O₉)₂Ba₃. Ber. Ba 28.65. Gef. Ba 28.14.

Die Analyse der Säure und ihrer Salze bewies, daß in dem Oxydationsprodukt eine dreibasische Säure von der empirischen Formel C₃₀H₁₂O₉ vorliegt. Die nahe Beziehung dieser Verbindung zu dem Tribenzoylen-benzol, der Umstand nämlich, daß sie in das letztere durch Kohlensäureabspaltung übergeht, veranlaßte uns, ihr die Konstitution einer Tribenzoylen-benzol-tricarbonsäure zuzuschreiben.

Tribenzoylen-benzol (Truxenchinon) (Formel V).

Tribenzoylen-benzol bildet, wie bekannt, eine in jeder Hinsicht interessante Substanz, sowohl in Bezug auf ihre Eigenschaften (Farbe, Beständigkeit), wie auch ihre ringförmige Konstitution, deren Erforschung für die Strukturkenntnis anderer komplizierter Verbindungen, besonders derjenigen der Truxengruppe von grundlegender Bedeutung war. Sie ist bereits auf verschiedenen Wegen synthetisch dargestellt worden und zwar von Gabriel und Michael¹⁾ bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf die Phthaleissäure, von Liebermann und Bergami²⁾ bei der Oxydation von Truxen und von vielen andern³⁾ schließlich aus dem 1.3-Diketohydrinden (Indandion-1.3) bzw. dessen Derivaten. Mit der Konstitutionserforschung des Tribenzoylenbenzols bzw. seines Abbauproduktes: der Phenetyl-

¹⁾ B. 10, 1557 [1877]; 11, 1007 [1878]. ²⁾ B. 23, 318 [1890].

³⁾ Wislicenus und Reitzenstein, A. 277, 372 [1893]; Kostanecki und Laczkowski, B. 30, 2143 [1897]; Ephraim, B. 31, 2089 [1898]; Wislicenus, B. 31, 2935 [1898].

tribenzoesäure befaßten sich in der letzten Zeit Michael¹⁾, Errera²⁾ und Errera und Vaccarino³⁾, um die Richtigkeit der für diese Verbindung früher aufgestellten, trimolekularen Formel $(C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{smallmatrix} C)_3$ festzustellen.

Wir erhielten sie auf ganz neuem Wege, indem wir das Oxydationsprodukt des Dekacyclens der trocknen Destillation unterwarfen. Beim starken Erhitzen des Calciumsalzes der genannten Säure in Gegenwart von Calciumhydroxyd entstand eine in großen, orangefarbenen Nadeln prachtvoll sublimierende Substanz, die sich aus siedendem Benzol in haarfeinen Nadeln krystallisieren ließ und alle für Tribenzoylen-benzol charakteristischen Eigenschaften, wie seinen hohen Schmelzpunkt (über 360°), seine schwere Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln, besaß. Löslich in konzentrierter Schwefelsäure, ließ sie sich aus dieser Lösung durch Wasserzusatz unverändert ausfällen.

0.1211 g Subst.: 0.3750 g CO₂, 0.0367 g H₂O.

C₂₇H₁₂O₄. Ber. C 84.38, H 3.12.

Gef. » 84.52, » 3.39.

II. Oxydation der Tribenzoylen-benzol-tricarbonsäure.

(Mitarbeitet von A. Miklaszewski.)

Phenylglyoxyl-dicarbonsäure (Formel III).

Die Säure erhielten Graebe und Bossel⁴⁾ durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die Oxydationsprodukte des Acenaphthens (hauptsächlich das Naphthalsäure-anhydrid) in alkalischer Lösung. Ihre Struktur ließ sich durch den weiteren Abbau zu der Hemimellitsäure (Formel V) festlegen.

Wir fanden, daß die Phenylglyoxyl-dicarbonsäure auch aus dem Oxydationsprodukte des Dekacyclens entsteht, wenn es in stark alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat in berechneter Menge in der Siedehitze versetzt und dann einige Zeit gekocht wird.

Zu diesem Zwecke wurden 10 Tle. Tribenzoylenbenzol-tricarbonsäure, gelöst in 800 Tle. 2-proz. Natronlauge, mit einer konzentrierten Lösung von 19 Tln. Kaliumpermanganat heiß versetzt und zuerst 1 Stde. auf freiem Feuer, dann 2–3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Es wurde das ausgeschiedene Mangandioxyd filtriert, das Filtrat vom überschüssigen Permanganat durch Zugabe vom Natriumsulfit und Ansäuern mit Schwefelsäure befreit. So erhielten wir eine gelb gefärbte Lösung, aus der sich nach Verdunsten ein schön orangegelber, sehr voluminöser Niederschlag ausschied. Dieser

¹⁾ B. **39**, 1908 [1906]. ²⁾ G. **37**, II 618. ³⁾ Ebenda **39**, I 1 [1909].

⁴⁾ A. **290**, 206 [1896].

wurde abfiltriert und das im Filtrat gelöste Hauptprodukt der Reaktion mit Äther mehrmals ausgezogen. Der ätherische Auszug hinterließ nach dem Abdampfen von Äther eine schwach gelb gefärbte, in Wasser sehr leicht lösliche Substanz, die durch Kochen mit etwas Tierkohle und Krystallisieren aus Wasser in Gegenwart von etwas Salzsäure gereinigt werden konnte.

Sie stellte in reinem Zustande schön ausgebildete, farblose Säulen oder Nadeln dar, die bei 238° unter Gasentwicklung schmolzen. Durch Vergleich ihrer Eigenschaften und Analyse stellten wir ihre Identität mit der Phenylglyoxyl-dicarbonsäure fest.

I. Krystallwasserbestimmung: 0.2031 g Subst. verloren bei 110° 0.0265 g H_2O .

$C_{10}H_6O_7 + 2H_2O$. Ber. H_2O 13.14. Gef. H_2O 13.05.

0.1438 g Subst. (bei 110° getr.): 0.2656 g CO_2 , 0.0348 g H_2O .

$C_{10}H_6O_7$. Ber. C 50.42, H 2.52.

Gef. » 50.37, » 2.56.

Die Ausbeute an beiden Oxydationsprodukten betrug bei den angegebenen Reaktionsbedingungen etwa 12 Tle. (aus 10 Tln. Ausgangsmaterial), davon 1.5 Tle. orangefelbes Nebenprodukt und 10.5 Tle. rohe Phenylglyoxyl-dicarbonsäure. Die Bildung der genannten gelben, hochschmelzenden Substanz von saurem Charakter ließ sich stets bei allen von uns bisher mit der Tribenzoylen-benzol-tricarbonsäure ausgeführten Oxydationsversuchen feststellen und scheint somit einen wichtigen Neben- bzw. Intermediärprozeß der Hauptreaktion vorzustellen. Die Erforschung dieser interessanten Verbindung wird den Gegenstand unserer nächsten Mitteilung bilden.

Als letztes Abbauprodukt des Dekacyclens ist die

Hemimellitsäure (Formel IV)

zu nennen.

Diese Säure wurde zuerst von Baeyer¹⁾ bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Hydro-iso-pyromellitsäure, dann von Graebe und Leonhardt²⁾ durch Oxydation des Naphthalsäureanhydrids bzw. dessen ersten Abbauprodukts der Phenylglyoxyl-dicarbonsäure erhalten. Die letzteren haben sie auch näher untersucht und beschrieben. Es war vorauszusehen, daß die Hemimellitsäure sich auch in unserem Falle, bei dem Oxydationsprozeß des Dekacyclens, als letztes Abbauprodukt der intermediär entstehenden Phenylglyoxyldicarbonsäure bilden müsse. Tatsächlich erhielten wir diese Säure in fast quantitativer Ausbeute, als wir die Tribenzoylen-benzoltricarbonsäure einer länger dauernden Einwirkung von Kaliumpermanganat (in etwas mehr als der berechneten Menge) in alkalischer Lösung unterwarfen.

¹⁾ A. 7, 31 [1869]. ²⁾ A. 290, 217 [1896].

10 Tle. Tribenzoylen-benzol-tricarbonsäure und 3.2 Tle. Ätznatron wurden in 800 Tln. Wasser gelöst und mit einer kochenden, konzentrierten Kaliumpermanganatlösung so rasch versetzt, als Entfärbung eintrat. Im ganzen verbrauchte man zum Oxydieren etwa 26 Tle. festes Kaliumpermanganat. Nach mehrstündigem Erhitzen zuerst auf freiem Feuer, dann am Wasserbade, wurde die Lösung von ausgeschiedenem Mangandioxyd filtriert und nach starkem Ansäuern mit Schwefelsäure mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Aus dem ätherischen Auszug schied sich, nachdem der Äther abgejagt wurde, eine fast farblose, krystallinische Substanz aus, die durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser in Gegenwart von etwas Tierkohle und Salzsäure in farblosen bei 197° unter Aufbrausen schmelzenden Tafeln oder Würfeln vollkommen rein erhalten werden konnte.

Die Eigenschaften dieser Verbindung stimmten mit denen der Hemimellitsäure überein, die Analyse bewies ebenfalls die Identität.

Wasserbestimmung: 0.7618 g Subst. (über Schwefelsäure getr.) verloren 0.1110 g H₂O — 0.4447 g Subst. (bei 110° getr.): 0.0653 g H₂O.

C₉H₆O₆ + 2H₂O. Ber. H₂O 14.64. Gef. H₂O 14.57, 14.68.
0.1279 g Subst. (bei 110° getr.): 0.2398 g CO₂, 0.0340 g H₂O.

C₉H₆O₆. Ber. C 51.43, H 2.80.

Gef. » 51.14, » 2.95.

In weiterer Bearbeitung dieses Themas wird ein noch eingehenderes Studium mancher hier erwähnten Abbauvorgänge beim Oxydieren von Dekacyclen vorgenommen.

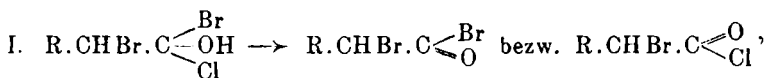
Krakau, II. Universitätslaboratorium für organische Chemie.

276. Ossian Aschan: Über den Mechanismus der Hell-Volhard'schen Reaktion. II.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Helsingfors.]

(Eingegangen am 26. Mai 1913)

Nach meiner in der ersten Mitteilung¹⁾ gegebenen Erklärung für die sehr leicht stattfindende α-Bromsubstitution bei den Fettsäuren, welche Erklärung auf eine vorangehende »Enolisierung« des Carboxyls²⁾, eine darauffolgende Addition von Brom an die Doppelbindung, sowie eine Halogenwasserstoff-Abspaltung aus der so gebildeten Verbindung I hinauslief:



¹⁾ B. 45, 1913 [1912] sowie die Verallgemeinerung dieser Anschauung A. 387, 9 ff. [1911].

²⁾ Vergl. Lapworth, Soc. 85, 32, 41 [1904].