

## Sitzung vom 23. Mai.

Präsident: Hr. C. Rammelsberg.

---

Nach erfolgter Genehmigung des Protokolls der letzten Sitzung werden gewählt:

1) als einheimische Mitglieder

die Herren:

A. Behr, Dr. phil., }  
B. Genz, Dr. phil., } Berlin.

2) als auswärtige Mitglieder

die Herren:

Bernhardi, Dr. phil., Chemiker, Kalk bei Cöln a. Rh.  
A. Dupré, Dr. phil., Kalk bei Cöln a. Rh.  
F. v. Gorup-Besanez, Professor, Erlangen.  
Ferd. Grimm, Stud. chem., Erlangen,  
A. Halenke, Stud. chem., Erlangen.  
G. Hinrichs, Professor, Jowa City.  
F. Kuhlmann Sohn, Fabrikdirektor, Lille.  
K. M. Kurtz, Assistent am Univ.-Laborator., Erlangen.  
Rosshirt, Dr. phil., Erlangen.  
Ph. Schreiner, Stud. chem., Erlangen.  
C. Würzler, Dr. phil., Bernburg.

---

## Mittheilungen.

### 145. E. Ador: Ueber das Phtalyl.

(Vorgetragen von Hrn. A. Baeyer.)

Man verdankt bekanntlich Wislicenus die schöne Methode, das Jod aus organischen Verbindungen durch fein zertheiltes Silber fortzunehmen. Ich habe nun beim Studium des Radicales der Phtalsäure, das ich auf Veranlassung des Hrn. Baeyer unternommen habe, gefunden, dass das fein zertheilte Silber bei der Einwirkung auf das Chlorid der Phtalsäure das Chlor mit der grössten Leichtigkeit fortnimmt, so dass es zur Darstellung des Radicales der Säure nicht nothwendig ist, nach Wislicenus' Methode aus dem Chlorid erst das Jodid zu bereiten.

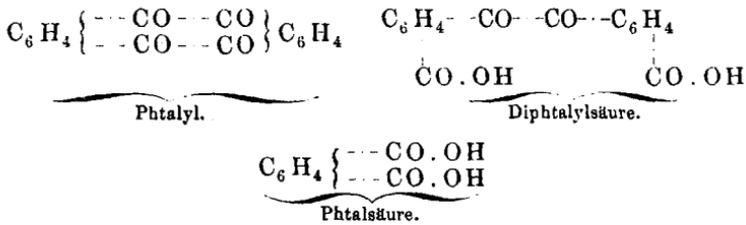
Trägt man fein zertheiltes Silber allmähig in das Chlorid der Phtalsäure ein, so findet eine lebhafte Reaction unter Wärmeentwicklung statt. Lässt diese nach, so erhitzt man die Masse noch mehrere

Stunden auf  $150^{\circ}$  und kocht sie dann mit Wasser aus, um das in beträchtlicher Menge, bis zu 30 pCt., zurückgebildete Phtalsäureanhydrid zu entfernen. In der zurückbleibenden Masse ist das Radical der Phtalsäure, Triphthalylsäure und ein dritter Körper enthalten, der beim Erhitzen verkohlt und durch Kalilauge unter Schwärzung zersetzt wird. Zur Gewinnung des Phtalyls bringt man die getrocknete Masse in ein Verbrennungsrohr und leitet unter ziemlich starker Erwärmung einen langsamen Strom Kohlensäure darüber. Es sublimirt und destillirt dabei eine orangerothe Masse in grosser Menge, die eine gewisse Aehnlichkeit mit Anthracen besitzt. Kali zieht daraus die Triphthalylsäure aus, welche durch Säuren als weisses krystallinisches in Wasser fast unlösliches Pulver gefällt wird. Die Säure schmilzt über  $300^{\circ}$  und oxydirt sich leicht; sie hat die Zusammensetzung  $C_{24}H_{14}O_8$ . Die mit Kali ausgezogene Masse wird nun in heissem, mit ein wenig Alkohol versetztem Phenol gelöst und krystallisirt beim Erkalten in schönen gelblichweissen Nadeln heraus. Da beim Umkrystallisiren die Färbung immer mehr verschwindet, so ist die Substanz im reinen Zustande wahrscheinlich farblos. Die Analyse ergab für den Körper die Zusammensetzung des Radicals der Phtalsäure  $C_8H_4O_2$ . Das Phtalyl ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Kohlenwasserstoffen sehr schwer löslich und löst sich nur leicht in heissem Phenol. Es sublimirt bei hoher Temperatur in Blättchen, ist aber sehr wenig flüchtig und färbt sich dabei gelb. Von Brom und Schwefelsäure wird es angegriffen, Natrium scheint die in Phenol gelöste Substanz zu reduciren. Salpetersäure oxydirt das Phtalyl leicht beim Kochen und giebt Phtalsäure und eine neue Säure von der Zusammensetzung  $C_{16}H_{10}O_6$ , die Diphtalylsäure. Diese Substanz ist ein weisses, in Wasser kaum lösliches Pulver, sie schmilzt bei  $259^{\circ}$  und zersetzt sich dabei unter Bildung von Phtalsäureanhydrid. Das Silbersalz krystallisirt in schönen Nadeln.

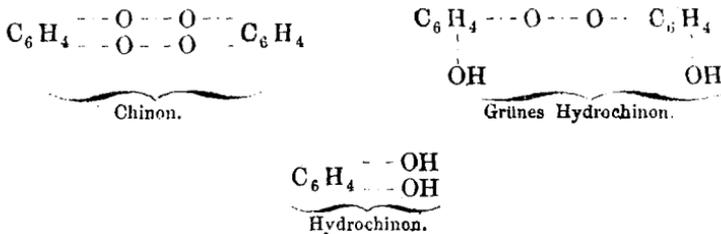
Die Bildung der Radicale bei einbasischen Säuren kann immer nur in einer bestimmten Weise stattfinden. Bei zweibasischen dagegen ist eine unbegrenzte Anzahl von Formen möglich, da sich beliebig viele Moleküle durch je ein Paar von CO mit einander verketteten lassen. Der einfachste Weg, um in diesem Falle zu entscheiden, welche Anzahl von Molekülen der Säure zur Bildung des Radicales beigetragen haben, wäre die Bestimmung der Dampfdichte. Bei dem Phtalyl kann man indess voraussichtlich hierdurch nicht zum Ziele gelangen, weil dieser Körper erst bei einer sehr hohen Temperatur destillirt, sich dabei etwas zersetzt und überhaupt sehr wenig flüchtig ist. Es bleibt demnach nur das Studium der Spaltungsproducte übrig und man wird sehen, dass dies in der That ein vorzügliches Mittel ist, um die Natur des Phtalyls zu bestimmen.

Das Phtalyl giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure Diphtalyl-

säure, die sich von zwei Molekülen Phtalsäure ableitet, und bei weiter fortgesetzter Zerstörung endlich Phtalsäure. Es muss sich also wenigstens von zwei Molekülen Phtalsäure ableiten. Ob die Triphthalylsäure, welche sich im rohen Phtalyl findet, sich auch von diesem Körper ableitet, oder ob sie ein selbstständiges Product ist, muss noch dahin gestellt bleiben. Im ersteren Falle müsste das Phtalyl von drei Molekülen abgeleitet werden. Bleiben wir bei der Annahme, dass das Phtalyl von zwei Molekülen abstammt, so ergeben sich folgende Beziehungen zu der Diphtalylsäure:



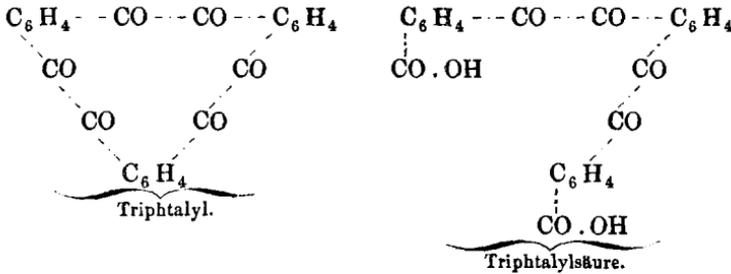
Zuerst wird durch die Oxydation ein Paar CO auseinandergesprengt, indem sich an jedes CO ein OH anlagert, und dann wird bei der so gebildeten Diphtalylsäure derselbe Process noch einmal wiederholt, so dass sie endlich in zwei Moleküle Phtalsäure zerfällt. Dieser Oxydationsprocess bietet die grösste Aehnlichkeit mit der Reduction des Chinons dar, wenn man diesen Körper in derselben Weise wie das Phtalyl von 2 Molekülen Benzol ableitet:



Es wird hierdurch in hohem Grade wahrscheinlich, dass das Chinon ebensowenig  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O}_2 >$  ist wie das Phtalyl  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{--- CO ---} \\ \text{--- CO ---} \end{array} >$ , sondern dass sich beide Körper von 2 Molekülen in der angegebenen Weise ableiten. Daraus würde folgen, dass wenigstens nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse kein Benzolderivat existirt, in dem zwei mehrwerthige, im Benzol an benachbarten Kohlenstoffatomen sitzende Atome ausserdem noch untereinander verbunden sind. eine Folgerung, welche für die räumliche Vorstellung von diesen Körpern von grossem Werthe sein kann.

Sollte es sich herausstellen, dass die Triphthalylsäure ein Spaltungs-

product des Phtalyls ist, so müsste sich dieses von drei Molecülen ableiten:



#### 146. A. Baeyer und A. Emmerling: Reduction des Isatins zu Indigblau.

(Vorgetragen von Hrn. A. Baeyer.)

Eins der wichtigsten Probleme in der Chemie des Indigos ist unstrittig die Herstellung desselben aus dem Isatin. So lange man das Isatin nur bis zum Isathyd reduciren konnte, lag die Vermuthung nahe, dass man durch eine weitergehende Reduction diese Aufgabe würde lösen können. Als aber durch die Arbeiten von Knop und dem Einen von uns eine ganze Reihe weiterer Reductionsproducte bekannt geworden und es gelungen war, sogar den ganzen Sauerstoffgehalt zu entfernen, ohne dass auf diesem langen Wege eine Reaction beobachtet worden, die zum Indigblau geführt hätte, da wurde die Hoffnung auf die künstliche Darstellung des Farbstoffes in immer weitere Fernen gerückt. Betrachtet man nun die Natur der Reagentien, welche man bisher zur Reduction des Isatins angewendet hat, so er giebt sich, dass alle wasserstoffzuführende sind, und dass man keinen Körper dazu benutzt hat, der im Stande ist Sauerstoff zu entziehen, ohne die Möglichkeit einer Wasserstoffaufnahme darzubieten.

Ein solches Mittel konnte daher noch Aussicht auf Erfolg bieten und in der That hat das Experiment gezeigt, dass zur Reduction des Isatins zu Indigblau es nöthig ist, den Wasserstoff ganz auszuschliessen, da man bei Gegenwart dieses Elementes in eine andere Reihe hineingeräth, welche nicht mehr zum Indigo führt. Ein Reagens, welches diese Bedingungen erfüllt, ist phosphorhaltiger Dreifachchlorphosphor. Erhitzt man Isatin damit im Wasserbade auf 100°, so erhält man durch Auflösen der Flüssigkeit in Wasser eine Lösung, welche Indigblau an der Luft absetzt. Noch besser gelingt diese Reaction, wenn man Chloracetyl hinzufügt. Das Chloracetyl kann begreiflicher Weise nicht reducirend wirken, und im reinen Zustande angewendet, giebt es auch keine Spur von Indigblau, wenn es frei von Phosphor und Dreifachchlorphosphor ist, aber in Verbindung mit diesen Substanzen wirkt