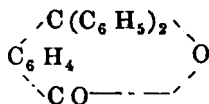


86. E. Ador: Ueber das Isophtalophenon.

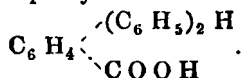
(Eingegangen am 16. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

A. Baeyer hat das Phtalophenon studirt und gezeigt, dass seine Constitution durch die Formel



ausgedrückt wird.

In der That erhält man bei der Behandlung des Phtalophenons mit alkoholischer Kalilauge und nachherigem Erhitzen der wässerigen Lösung mit Zinkstaub Triphenylmethancarbonsäure,



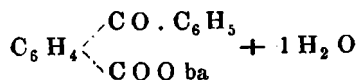
Ich habe das Studium des Isophtalophenons unternommen und für diesen Körper die symmetrische Constitution erkannt.

Das Chlorür der Isophtalsäure wurde nach der ausgezeichneten Reaction der HH. Friedel und Crafts mit Chloraluminium und Benzol behandelt, das Produkt in Wasser gegossen, decantirt und gewaschen, der Ueberschuss an Benzol abdestillirt und schliesslich der Rückstand mit verdünnter Natronlauge digerirt, wobei das Isophtalophenon hinterbleibt. Die alkalische Lösung enthält zwei Säuren und etwas Harz, welches man durch wiederholtes Auflösen mit Ammoniak und nachheriges Fällen und Lösen in siedendem Wasser beseitigt. Es ist sehr wenig löslich. Das Gemisch der Ammoniumsalze der beiden Säuren wurde zur Trockene eingedampft. Indem man wieder mit Wasser aufnimmt, erhält man isophtalsäuren Ammoniak in Lösung und es hinterbleibt eine Säure, die gereinigt bei 161° schmilzt; sie ist weniger löslich in siedendem Wasser als Isophtalsäure. Ihr Barytsalz krystallisirt in der Form von Blättern, die bei der Analyse ergaben:

Ba = 23.09 pCt.

H₂O = 6.08 pCt.

Die Formel

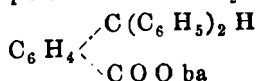


verlangt

Ba = 23.34 pCt.

und

H₂O = 5.7 pCt.

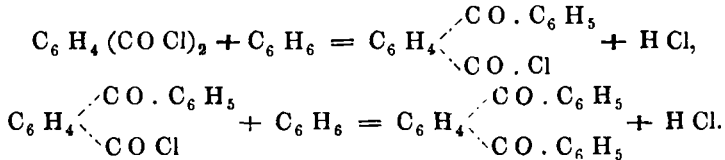


dagegen würde 19.27 pCt. Ba erfordern.

Das Silbersalz ist sehr wenig löslich in kochendem Wasser, löst sich aber leicht in Ammoniak und krystallisirt in Form weisser Blätt-

chen. Analysirt ergab es $\text{Ag} = 32.92$ pCt.; berechnet für die Formel $\text{C}_{14} \text{H}_9 \text{O}_3 \text{Ag}$ ist $\text{Ag} = 32.43$ pCt.; $\text{C}_{20} \text{H}_{15} \text{O}_2 \text{Ag}$ würde 27.34 pCt. Ag verlangen.

Die Reaction verläuft also für das Isophtalsäurechlorid nicht im gleichen Sinne, wie für das Chlorid der Phtalsäure; nicht der Sauerstoff wird hier durch zwei Phenylgruppen ersetzt, sondern die Chloratome werden successive eliminirt, und man hat nach einander die zwei Reactionen:



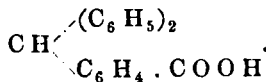
Zwei Benzoylbenzoësäuren sind schon bekannt. Die eine schmilzt bei 194° und wird unter anderem durch Oxydation des Tolyphenylketons, das ein Paraderivat ist, erhalten; die meinige schmilzt bei 161° und ist ein Metaderivat; es muss somit die von Zincke und Plascuda beim Oxydiren des Benzoyltoluols erhaltene Säure, die im wasserfreien Zustand bei $127-128^\circ$ schmilzt, die Orthostellung haben. Es ist dies übrigens schon durch die von Friedel und Crafts verwirklichte Synthese mittelst Benzol und Phtalsäureanhydrid in Gegenwart von Chloraluminium bewiesen.

Das Isophtalphenon wurde zunächst destillirt und als gelbes Oel von unangenehmem Geruch und höher siedend als Quecksilber erhalten. Es erstarrt beim Erkalten in Form von Warzen, von denen diejenigen, welche an der Oberfläche sich bilden, die Gestalt von Rädern zeigen. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol scheiden sich zuerst einige Körner ab, und dann fällt plötzlich der Rest des gelösten Körpers aus. Die Krystalle schmelzen bei 96° ; nach öfter wiederholtem Krystallisiren erhält man als erste Krystallisationen kleine Blättchen, die von $99.5-100^\circ$ schmelzen.

Bei der Analyse habe ich erhalten:

	Berechnet für $\text{C}_{20} \text{O}_2 \text{H}_{14}$	Gefunden
C	83.91	83.89
H	4.89	4.95.

Baeyer erhielt bei der Behandlung des Phtalphenons mit Natronlauge Triphenylmethancarbonsäure,



Das Isophtalphenon giebt bei der ganz gleichen Behandlung (Einwirkung alkoholischer Natron- oder Kalilauge) ein rötliches Harz, das in Wasser und Alkohol unlöslich ist und aus dem ich nichts isoliren

konnte. Mit Kalihydrat geschmolzen, giebt das Isophtalophenon nur Benzoëssäure und etwas Harz, aber keine Isophtalsäure.

Das Isophtalophenon wird in der Kälte nur schwierig nitriert, man muss rauchende Salpetersäure anwenden und erst im Wasserbade und schliesslich bis zum Kochen erhitzen. Man erhält hierbei ein Gemisch von zwei Isomeren. Das eine (α) bildet sich besonders, wenn man erwärmt; es ist fast unlöslich in siedendem Alkohol, ebenso nur wenig löslich in Eisessig, aus dem es sich in krystallinischem Zustande absetzt; es schmilzt gegen 260° . Bei der Analyse habe ich erhalten:

Berechnet für $C_6H_2(NO_2)_2(CO.C_6H_5)_2$	Gefunden
C 63.83	63.40
H 3.19	3.26.

Das β -Dinitroisophtalophenon bildet sich vorzugsweise, wenn man nur kurze Zeit und nur im Wasserbade erwärmt. Es ist löslicher in Alkohol und Essigsäure, kann indessen nicht krystallisirt erhalten werden. Es setzt sich in amorphem Zustande ab und schmilzt schlecht gegen 100° .

Das entsprechende Diamidoisophtalophenon (β) wird leicht beim Reduciren des vorigen Körpers mit Zinn in essigsaurer Lösung erhalten; nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff erhält man die Base in amorphem Zustande durch Fällen mit Natronlauge. Sie stellt einen gelblichen Körper dar, der gegen 100° schmilzt, sich indessen schon bei 70° zum Theil zersetzt, löslich in Alkohol ist, sich aber nur in amorphem Zustande daraus absetzt. In Essigsäure löst er sich mit röthlicher Farbe, welche sich auf Zusatz von Salzsäure vermindert wird. Die Analyse ergab: N = 8.76 pCt.; berechnet 8.86 pCt.

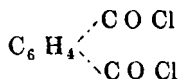
Wenn man der heissen, salzsauren Lösung salpetrigsäures Kalium zufügt, so entwickelt sich ein Gas und es bildet sich ein braunes oder dunkel braunrothes Harz, das in Alkalien mit dunkelrother Farbe löslich ist. Die Säuren schlagen ziegelrothe Flocken nieder. Kochender Alkohol lässt einen Theil ungelöst; was sich löst, ist wahrscheinlich ein Isophtaleïn. Aus kochendem Wasser kann man es nicht in krystallinischem Zustande erhalten; es scheidet sich immer amorph aus.

In alkoholischer Lösung wird es leicht von Zinkstaub reducirt; man erhält eine amorphe Substanz, wahrscheinlich Isophtalin, welches sich ohne Färbung in Alkalien löst; Ferrocyankalium färbt es grün; an der Luft schwärzt sich die Lösung; concentrirte Schwefelsäure zersetzt den Körper.

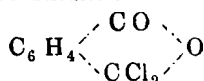
Das β -Diamidoisophtalophenon färbt sich beim Behandeln mit Salzsäure und Methylalkohol weinroth, ohne dass sich indessen Farbstoffe bilden.

Das α -Diamidoisophtalophenon verhält sich wie sein Isomeres und scheint ebenfalls ein Phtaleïn zu geben.

Wenn man endlich Isophthalphenon mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure bei 200° reducirt, so erhält man einen Kohlenwasserstoff, der über 360° destillirt. Er ist farblos, leicht löslich in Aether, wenig in kaltem Alkohol, etwas mehr in heissem und scheidet sich daraus in Form eines dicken Oeles, das bei -18° nicht krystallisirt, ab. Baeyer scheint anzunehmen, dass bei der Einwirkung von Benzol auf Phtalsäurechlorid in Gegenwart von Chloraluminium der Sauerstoff durch zwei Phenylgruppen ersetzt werde; ich habe soeben bewiesen, dass beim Isophthalsäurechlorid das Chlor ersetzt wird und es scheint unwahrscheinlich, dass die Reaction für diese zwei Körper so sehr verschieden verlaufen könne. Wenn man für das Phtalsäurechlorid anstatt der Formel



annähme, dass ihm die Constitution



zukäme, so würden die von Baeyer beobachteten Thatsachen sofort ihre natürliche Erklärung finden.

Es ist dies übrigens nicht die einzige Thatsache, welche zu Gunsten dieser Formel für das Phtalsäurechlorid spricht; ich führe beiläufig nur die Derivate des Phtalyls an.

Genf, im Januar 1880.

87. A. Geuther: Ueber die Einwirkung von Kohlenoxyd auf die Alkalihydrate bei höherer Temperatur.

(Eingegangen am 16. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im 1. Heft des XIII. Jahrgangs dieser Berichte S. 23 haben V. Merz u. J. Tibriçá die Einwirkung des Kohlenoxyds auf Kali- und Natronhydrat bei Temperaturen über 100° mitgetheilt und dabei die leichte Bildung der Ameisensäure wahrgenommen. Es würde Denselben wahrscheinlich angenehm gewesen sein, wenn sie erfahren hätten, dass solche Versuche im Anschluss an eine grössere Untersuchung, welche zu einer „neuen Synthese von Kohlenstoffsäuren“ geführt hat, von Hrn. O. Frölich und mir schon längst ausgeführt und beschrieben worden sind, ebenso wie Versuche über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumphenylat und solche über die Einwirkung eines Gemisches von Kohlenoxyd und Aethylen auf Natronhydrat. Dies wäre möglich gewesen, wenn die „Berichte“ von dem Inhalt des im vorigen Sommer erschienenen