

der Zersetzung eines darin vorhandenen indigweisschwefelsauren Salzes herrührt, konnte durch den Versuch nicht entschieden werden, da die Menge der auf Zusatz von Salzsäure direct Indigo liefernden Verbindung unter allen Umständen nur sehr gering war. Das vollständig analoge Verhalten von Lösungen des künstlich erzeugten indigweisschwefelsauren Kaliums spricht jedoch für diese Annahme.

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> bestreitet Hr. Baeyer die Richtigkeit der von uns ausgesprochenen Vermuthung, dass die Synthese des Indigblaus aus Isatinchlorid zunächst auf der Umwandlung des letzteren in Indoxyl und auf der Oxydation des Indoxyls zu Indigo beruhe. Diese Frage kann endgültig nur auf experimentellem Wege entschieden werden. Wir constatiren aber von Neuem, dass das zunächst ölig abgeschiedene Indoxyl nicht, wie Hr. Baeyer meint, an der Luft zum grössten Theil verharzt, sondern selbst bei Abschluss der Luft unter dem Einflusse der Salzsäure zu einem rothen, amorphen, in Alkohol und Aether löslichen Farbstoff condensirt, dagegen bei Anwesenheit eines Oxydationsmittels quantitativ in Indigo übergeführt wird, während die letztere Umwandlung sehr unvollständig stattfindet, wenn nur der Sauerstoff der Luft oxydirend einwirkt. Wir heben ferner hervor, dass bei der Oxydation des Indoxyls zu Indigo genau dieselben Farbenercheinungen eintreten, wie sie Hr. Baeyer<sup>2)</sup> für die Umwandlung des Isatinchlorids in Indigo beschreibt.

Die übrigen theils directen, theils indirecten Angriffe, welche Hr. Baeyer<sup>1)</sup> gegen unsere Arbeit gerichtet hat, enthalten keine sachlichen Einwände, wir glauben daher, auf dieselben nicht eingehen zu sollen.

### 117. S. Natanson: Ueber Fittica's viertes Nitrophenol.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.]

Auf der 1879 in Baden stattgehabten Naturforscherversammlung<sup>3)</sup> hielt Hr. Fittica einen Vortrag über ein neues (viertes) Mononitrophenol, welches im Gegensatz zu den drei bekannten flüssig sein und gegen 190° sieden soll.

Da daselbst die Darstellungsweise dieser Verbindung ziemlich genau angegeben ist, so habe ich einige Versuche angestellt, um die neue, der Kekulé'schen Theorie entgegenstehende Verbindung kennen zu lernen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1318.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 457.

<sup>3)</sup> Siehe Bernthsen: Die Chemie auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Baden; diese Berichte XII, 2183.

Nach der dort angegebenen Vorschrift wurden je 25 g Phenol und Salpetersäureäther mit einem Gemenge von 80 g Wasser und 160 g concentrirter Schwefelsäure gemischt und erwärmt.

Das Erwärmen wurde 4–5 Stunden bei 50° C. fortgesetzt, da bei kürzerer Einwirkung keine genügende Ausbeute erhalten wurde. Nach beendeter Einwirkung wurde die oberste Schicht abgehoben und für sich rectificirt.

Das bei 193° übergehende Oel wurde besonders aufgefangen. Ueber 193° destillirte nichts mehr, da die Masse in der Retorte zähe wird und verkohlt.

Wird das bei 193° siedende Oel mit Natronlauge behandelt, so erstarrt es zu rothen Prismen.

Diese wurden auf Porzellan abgesaugt, hierauf in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt. Hierbei fällt allerdings zuerst das Nitrophenol als Oel nieder. Bald jedoch erstarrt es zu den gelben, bei 45° schmelzenden Krystallen des Orthonitrophenols. Dass sich dasselbe zuerst als Oel abscheidet beruht darauf, dass die Neutralisationswärme, auch bei äusserlicher Kühlung, die zunächst liegenden Moleküle erreicht und zum Schmelzen bringt. Mit Wasserdämpfen destillirt das so abgeschiedene Nitrophenol leicht fast vollständig über. Die im Destillat sich auscheidenden Krystalle zeigten alle Eigenschaften des gewöhnlichen Orthonitrophenols; zum Ueberfluss wurde noch eine Stickstoffbestimmung von denselben ausgeführt, welche gab:

	Gefunden	Berechnet
N	10.16	10.05 pCt.

Das orangefarbige Kalksalz  $(C_6H_4NO_3)_2Ca$  krystallisirt, wie Fritsche angiebt, mit 1 Mol.  $H_2O$ .

	Gefunden	Berechnet
Ca	11.14	11.36 pCt.
$H_2O$	9.73	10.22 -

Das Kalisalz  $C_6H_4NO_2KO + 1H_2O$  ergab:

	Gefunden	Berechnet
K	20.19	20.00 pCt.
$H_2O$	9.05	9.23 -

Der wässrige Destillationsrückstand, welcher nach der völligen Abdestillation des Orthonitrophenols übrig blieb, wurde nun auf andere Nitrophenole untersucht.

Beim Ausschütteln mit Aether gab er an diesen nur sehr wenig Substanz ab, welche beim Verdunsten zurückblieb und weisse Krystalle bildete, die ohne weitere Reinigung genau bei 114° schmolzen, also Paranitrophenol waren.

Die unterhalb 193° siedenden Oele wurden nun ebenfalls auf ein neues Nitrophenol untersucht. Durch fractionirte Destillation konnte

eine bei 180—183° siedende Flüssigkeit abgeschieden werden, welche als Phenol mit etwas Nitrophenol erkannt wurde.

Die kleine Menge höher siedenden Rückstandes zeigte dieselben Erscheinungen wie sie für das bei 193° siedende oben beschrieben wurden.

Diese Versuche wurden, um jede Täuschung auszuschliessen, untereinander 5 Mal mit je 25 g Phenol ausgeführt und stets dieselben oben angeführten Erscheinungen beobachtet.

Schliesslich wurde noch die Ausbeute an Nitrophenol controlirt. Sie betrug nach dieser Methode 22 pCt. an Orthonitrophenol und 0.5 pCt. an Paranitrophenol, so dass man sagen kann, dass die Methode der Hauptsache nach reines Orthonitrophenol ergiebt.

Berlin, Organ. Laborat. der Technischen Hochschule.

### 118. E. v. Gerichten: Zur Constitution des Phtalylchlorids.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]  
(Eingegangen am 27. Febr. 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während die glatte Bildungsweise von Phtalsäureäthern aus Phtalylchlorid dieses als echte Säurechlorid der Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} COCl \\ \diagdown \\ \diagup \\ COCl \end{matrix}$  erscheinen lässt, befremdet die leichte Entstehung von Phtalid,  $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 \\ \diagdown \\ \diagup \\ CO \end{matrix} > O$ , Phtalophenon,  $C_6H_5 \begin{matrix} C(C_6H_5)_2 \\ \diagdown \\ \diagup \\ CO \end{matrix} > O$ , der Phtaleine u. s. w. aus demselben Chlorid. So wies A. Baeyer auf das gleichzeitige Entstehen z. B. des Phenolphtaleins und des Phtalsäurephenyläthers bei Einwirkung von Phenol auf Phtalylchlorid hin. (Diese Berichte IV, 659). Während also einmal bei Annahme der normalen Structur des Phtalylchlorids bei der Bildung des Phenolphtaleins,  $C_6H_4 \begin{matrix} C(C_6H_4OH)_2 \\ \diagdown \\ \diagup \\ CO \end{matrix} > O$ , ein Sauerstoffatom des Chlorids durch die Phenolreste und dann das Chlor durch Sauerstoff ersetzt erscheint, werden bei der Bildung des Aethers  $C_6H_4(COOC_6H_5)_2$  direct die beiden Chloratome substituirt. Eine Erklärung für dieses auffallende Verhalten des Phtalylchlorids fände sich vielleicht in der Annahme, dass dasselbe ein Gemenge zweier Chloride sei, deren eines so:  $C_6H_4 \begin{matrix} CCl_2 \\ \diagdown \\ \diagup \\ CO \end{matrix} > O$  constituirt ist, während das andere  $C_6H_4 \begin{matrix} COCl \\ \diagdown \\ \diagup \\ COCl \end{matrix}$  ist. Dem Chloride,  $C_6H_4 \begin{matrix} CCl_2 \\ \diagdown \\ \diagup \\ CO \end{matrix} > O$ , würde dann entsprechen das Phtalid,  $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 \\ \diagdown \\ \diagup \\ CO \end{matrix} > O$ , durch einfache Reduction des Chlorids erhalten, ferner das Phtalophenon,  $C_6H_5 \begin{matrix} C(C_6H_5)_2 \\ \diagdown \\ \diagup \\ CO \end{matrix} > O$ ,