

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  $C_6H_4 \begin{matrix} COCl \\ < \\ COCl \end{matrix}$  erscheinen lässt, befremdet die leichte Entstehung von Phtalid,  $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 \\ < \\ CO \end{matrix} > O$ , Phtalophenon,  $C_6H_5 \begin{matrix} C(C_6H_5)_2 \\ < \\ CO \end{matrix} > O$ , 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,  $C_6H_4 \begin{matrix} C(C_6H_4OH)_2 \\ < \\ CO \end{matrix} > O$ , 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:  $C_6H_4 \begin{matrix} CCl_2 \\ < \\ CO \end{matrix} > O$  constituirt ist, während das andere  $C_6H_4 \begin{matrix} COCl \\ < \\ COCl \end{matrix}$  ist. Dem Chloride,  $C_6H_4 \begin{matrix} CCl_2 \\ < \\ CO \end{matrix} > O$ , würde dann entsprechen das Phtalid,  $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 \\ < \\ CO \end{matrix} > O$ , durch einfache Reduction des Chlorids erhalten, ferner das Phtalophenon,  $C_6H_5 \begin{matrix} C(C_6H_5)_2 \\ < \\ CO \end{matrix} > O$ ,

die Phtaleine z. B.  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} C(C_6H_4OH)_2 \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle O$  u. s. w. Nähere Abkömmlinge des Chlorids mit der normalen Structur wären die Phtalsäureäther. — Gegen diese Annahme spricht aber die bis jetzt noch nicht beobachtete Bildung eines isomeren Phtalphenons und allenfalls isomerer Phtaleine. — Mit der Annahme einer derartigen Constitution des Chlorids:  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CCl_2 \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle O$  lässt sich die Bildung des Phtalids u. s. w. und der Phtalsäureäther im Allgemeinen viel leichter vereinigen, als die Bildung des Phtalids, besonders des Phtalphenons mit der Annahme der normalen Structur des Phtalylchlorids.

Während also einerseits die leichte Ueberführbarkeit des Chlorids in Phtalsäureäther für die Formel  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} COCl \\ COCl \end{smallmatrix} \right\rangle$  spricht, befürwortet die Bildung des Phtalids, des Phtalphenons u. s. w. die Annahme der Structur  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CCl_2 \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle O$  für das Phtalylchlorid. Da diese Frage demnach weder durch die Thatsache der leichten Aetherbildung, noch durch die Aufklärung der Constitution des Phtalids u. s. w. bis jetzt endgültig erledigt ist, wurde ein anderer Weg eingeschlagen, der Lösung der Frage näher zu treten.

Behandelt man Phtalid in der Siedehitze mit Chlor, um analog der Bildung von Benzoylchlorid aus Benzaldehyd, Phtalylchlorid zu erhalten, so entweichen nur ganz geringe Mengen von Salzsäure und das Phtalid bleibt im Wesentlichen unverändert. Dagegen reagirt das Phtalid äusserst energisch mit Phosphorpentachlorid. Die Reaction beginnt schon bei  $60-80^\circ$ . Es entweicht Salzsäure, die Farbe der Reaktionsmasse geht allmählig von Grün in Blau über und durch schwaches Erhitzen auf  $100-150^\circ$  wird die Reaction zu Ende gebracht. Nach Abdestilliren der Phosphorverbindungen im Kohlensäurestrom hinterbleibt ein, beim Erkalten zu grossen Krystallen erstarrendes Oel. Durch Extrahiren mit Ligroin, Entfärben mit Thierkohle und öfteres Umkrystallisiren aus Ligroin werden farblose Krystalle eines bei  $88^\circ$  schmelzenden Körpers gewonnen. Die Ausbeute aus Phtalid beträgt ca. 20 pCt., bei Anwendung von 3 Molekülen Pentachlorid auf 1 Molekül Phtalid. Der Körper ist stark chlorhaltig.

	Gefunden				Berechnet für $C_8H_4Cl_4O$
	I.	II.	III.	IV.	
C	37.1	37.1	37.2	—	37.2 pCt.
H	1.7	1.7	1.7	—	1.55 -
Cl	—	—	—	55.1	55.0 -

Es ist demnach im Phtalid an Stelle des Wasserstoffs in der Seitenkette und an Stelle eines der beiden Sauerstoffatome Chlor getreten. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroin, wird durch Kochen mit Wasser, in dem er völlig unlöslich ist, nicht

zersetzt, nur ganz langsam durch Kochen mit Kalihydrat: wesentlicher Unterschied von Phtalid, zersetzt wird der Körper sehr leicht durch gelindes Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure. Es entweicht viel Salzsäure und zurück bleibt eine chlorfreie Säure. Letztere ist durch ihren Schmelzpunkt  $210^{\circ}$  und den ihres Anhydrids  $129^{\circ}$  als Phtalsäure charakterisirt. Zersetzung in demselben Sinne erfährt der Körper erst bei einstündigem Kochen mit Alkohol (Phtalsäureäthyläther) oder durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge (phtal-saures Kali). Er siedet unter schwacher Zersetzung bei ungefähr  $275^{\circ}$  C. Mit Phenol reagirt er schon bei gewöhnlicher Temperatur unter reichlicher Salzsäureentwicklung. Das Reactionsprodukt, behandelt mit Kalihydrat (schwache Phtaleinfärbung), ausgeschüttelt mit Aether, hinterlässt Krystalle, die durch Umkrystallisiren aus Ligroin gereinigt werden. Ihr Schmelzpunkt lag bei  $70^{\circ}$ . Durch Kochen mit wässrigem Kali werden sie nicht, oder nur sehr allmählig angegriffen, durch Kochen mit alkoholischem Kali sofort in Phtalsäure und Phenol gespalten. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4(COO C_6H_5)_2$
C	75.70	75.47 pCt.
H	4.6	4.4 - .

Der Körper ist demnach identisch mit Phtalsäurephenyläther, Schmelzpunkt  $70^{\circ}$ .

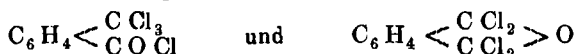
Behandelt man Phtalylchlorid (1 Molekül) mit wenig mehr als 1 Molekül Phosphorpentachlorid in geschlossenem Rohre bei  $210-220^{\circ}$  etwa 50 Stunden lang, so erhält man nach Abdestilliren der Phosphorverbindungen im Kohlensäurestrom u. s. w. aus Ligroin zuerst krystallisirende Prismen vom Siedepunkt  $88^{\circ}$ . (Nach dem Erkalten war in den Röhren kein Druck zu bemerken.) Die weitere Untersuchung dieses Körpers ergab völlige Identität desselben mit dem aus Phtalid durch Phosphorpentachlorid erhaltenen Chloride. Aus den Mutterlaugen von den Krystallisationen dieses Chlorides werden in der Kälte tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt  $47^{\circ}$  erhalten und zwar scheint dieser neben dem Chlorid vom Schmelzpunkt  $88^{\circ}$ , aus Phtalylchlorid entstehende Körper in grösserer Menge sich zu bilden als ersteres. Seine Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4Cl_4O$
C	37.2 —	37.3 pCt.
H	1.5 —	1.55 -
Cl	— 54.9	55.0 - .

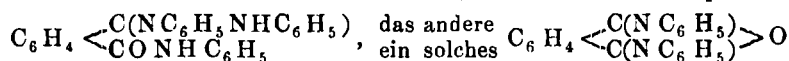
Der Körper ist also isomer mit dem Chloride vom Schmelzpunkt  $88^{\circ}$ .

Bei der Verseifung mit concentrirter Schwefelsäure oder mit alkoholischem Kali liefert er ebenfalls eine chlorfreie Säure, die sich

als Phtalsäure erwies. Er siedet unter schwacher Zersetzung bei 262°. Im Allgemeinen scheint sich merkwürdiger Weise dieses Chlorid zu verhalten, wie das isomere vom Schmelzpunkt 88°. Mit Phenol liefert es neben allerdings viel stärkerer Phtaleinbildung, Phtalsäurephenyläther, gegen wässrige Kalilauge ist es ebenso resistent wie das Chlorid vom Schmelzpunkt 88°, und mit Anilin liefert es dasselbe Reaktionsprodukt wie dieses. Von letzterer Reaction konnte Aufklärung der Constitution beider isomerer Chloride erwartet werden. Da diesen nur zwei Formeln entsprechen können:



und es sich nur darum handeln kann, zu entscheiden, welchem die eine und welchem die andere zukommt, so war von dem Chloride mit den Benzotrichloridreste zu erwarten, dass es ein Reaktionsprodukt



liefern würde. Aber beide Chloride liefern mit Anilin ein und dasselbe Produkt. Die Reaction erfolgt schon bei 70°. Der resultirende Körper ist chlorfrei, krystallisirt aus heissem Alkohol in gelben, glänzenden Schüppchen und hat den Schmelzpunkt 152—153°. Er ist löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem, leicht löslich in Aether, in Chloroform, schwerer in Ligroin, unlöslich in Wasser. Löslich in concentrirter Salzsäure, in Eisessig, auf Zusatz von Wasser fällt er wieder aus. Seine Analyse ergab: (I. aus Chlorid Schmelzpunkt 88°, II. aus Chlorid Schmelzpunkt 47° dargestellt.)

Gefunden		Berechnet für	
I.	II.	$\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CN C}_6\text{H}_5 \\ \text{C O} \end{array} \right. \text{N C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{C}(\text{N C}_6\text{H}_5 \text{ NHC}_6\text{H}_5) \\ \text{C O NH C}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$
C	80.2	80.4	80.5
H	4.65	4.65	4.69
			79.7 pCt.
			5.37 - .

Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure wird das Anilid zer setzt in Phtalsäure und Anilin. Dieselbe Zersetzung erleidet es durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge, durch Erhitzen mit wässrigem Ammoniak auf 200°. Durch Kochen mit Ammoniak und wenig Alkohol wird es nicht angegriffen, ebensowenig durch Kochen mit Wasser oder wässriger Kalilauge.

Dieses gleiche Verhalten beider Chloride  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}$  aus Phtalylchlorid wies auf eine physikalische Metamerie hin. Aber alle Bemühungen, eine solche nachzuweisen, bewiesen das Nichtvorhandensein einer physikalischen Metamerie. Wird der Körper vom Schmelzpunkt 88°, der wegen des höheren Schmelzpunktes die stabilere Modification repräsentiren dürfte, überschmolzen und nun rasch in Eis gestellt oder langsam erkalten gelassen, so erstarrt er in beiden Fällen

und zeigt genau wieder seinen früheren Schmelzpunkt. Das Chlorid vom Schmelzpunkt  $47^{\circ}$ , einmal geschmolzen, erstarrt nicht beim Erkalten. Bleibt lange Zeit flüssig, oft wochenlang, nach endlichem Erstarren zeigt es wieder den früheren Schmelzpunkt. Geschmolzen und rasch in Eis gestellt, erstarrt es ebenfalls nicht. Wird in das geschmolzene Chlorid vom Schmelzpunkt  $47^{\circ}$  in der Kälte ein kleiner Krystall des Chlorides, Schmelzpunkt  $88^{\circ}$ , eingelegt, so löst sich letzterer ruhig auf und nach dem Erstarren zeigt die Masse wieder den Schmelzpunkt  $47^{\circ}$ . Eine physikalische Isomerie ist demnach ausgeschlossen. Ebenso wenig darf bei der geringen Differenz der Siedepunkte beider Chloride und der Leichtigkeit, mit der sie nur Phtalsäure, keine Diphthalylsäure liefern, an eine Polymerie gedacht werden. Für beide Chloride kann man demnach nur schwanken zwischen den zwei Formeln (I.)  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CCl_3 \\ COCl \end{array} \right\rangle$  oder (II.)  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CCl_2 \\ CCl_2 \end{array} \right\rangle O$ . Da das Phtalylchlorid beide Chloride liefert, so kann es unmöglich als normales Säurechlorid  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} COCl \\ COCl \end{array} \right\rangle$  constituirt sein, da ein solches Chlorid kein Chlorid von der Formel (II) zu liefern im Stande ist. Es kann das Phtalylchlorid also nur in der Art constatirt sein;  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CCl_2 \\ CO \end{array} \right\rangle O$ , oder es muss als Gemenge eines Körpers mit der normalen Säurechloridstructur und eines Körpers von der Constitution  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CCl_2 \\ CO \end{array} \right\rangle O$  aufgefasst werden. Gegen die letztere Annahme spricht übrigens ausser den am Eingange angegebenen Gründen, der bekanntlich, äusserst constante Siedepunkt des Phtalylchlorids.

Hr. Carl Bodewig war so freundlich, mir folgendes mitzuthellen über die von ihm an beiden Chloriden vom Schmelzpunkt  $88^{\circ}$  und  $47^{\circ}$  ausgeführten Krystallmessungen:

„I. Chlorid vom Schmelzpunkt  $88^{\circ}$ .

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.03915 : 1 : 0.52649,$$

$$\beta = 83^{\circ} 45'.$$

$$\text{Formen: } \pi = \infty P 2 = 210; \quad p = \infty P = 110;$$

$$b = \infty P \infty = 010; \quad l = P \infty = 011;$$

$$q = -2P \infty = 201; \quad r = +2P \infty = \bar{2}01.$$

Normalenwinkel.

$$*l : l \text{ an } c = 011 : 0\bar{1}1 = 55^{\circ} 15'$$

$$*p : p \text{ an } b = \bar{1}10 : \bar{1}10 = 88^{\circ} 8'$$

$$*p : l \text{ vorne} = 110 : 011 = 66^{\circ} 24'.$$

Spaltbarkeit nicht nachweisbar. Ebene der optischen Axen  
 $\# \infty P \infty = 010$ .

II. Chlorid vom Schmelzpunkt  $47^{\circ}$ .

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$a : b : c = 1.05538 : 1 : 1.8065$ ;  $\beta = 86^{\circ} 22'$ .

Formen:  $c = oP = 001$ ,  $a = \infty P \infty = 100$

$p = \infty P = 110$ ;  $o = -P 2 = 122$ ;  $w = +P 2 = \bar{1}22$ .

Die Krystalle sind farblos, tafelförmig nach  $c = 001$ .

Normalenwinkel:

\*  $a : o = 100 : 122 = 65^{\circ} 57'$

\*  $c : o = 001 : 122 = 62^{\circ} 9'$

\*  $o : o = 122 : \bar{1}22 = 106^{\circ} 3\frac{1}{2}'$ .

Die Krystalle spalten ziemlich gut nach  $a$ . Auf dieser Fläche bemerkt man in convergentem, polarisirten Lichte die optischen Axen in  $\infty P \infty$  dispergirt mit ziemlich stark geneigter Mittellinie.

Die Messungen können bei beiden Arten von Krystallen nur als angenäherte gelten, da dieselben an der Luft bald trübe werden.“

Zur völligen Aufklärung der relativen Constitution beider Chloride sind Versuche mit dem in der Seitenkette chlorirten Orthotoluylsäurechloride  $C_6 H_4 \begin{matrix} < CH_2 Cl \\ < CO Cl \end{matrix}$  und mit dem Chloride des Phtalalkohols  $C_6 H_4 \begin{matrix} < CH_2 Cl \\ < CH_2 Cl \end{matrix}$  im Gange. Ebenso bin ich mit dem Studium der weiteren Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf beide Chloride momentan beschäftigt.

München, den 24. Februar 1880.

## Referate.

Der Vorstand der Chem. Gesellschaft hat beschlossen, statt der bisherigen Correspondenzen aus einzelnen Ländern systematisch geordnete Referate aus den wichtigeren Fachjournals erscheinen zu lassen. Die von dem Vorstande ernannten Berichterstatter werden die von ihnen erstatteten Referate mit ihren Namen zeichnen. Mit der Anordnung dieser Referate ist der Unterzeichnete für das Jahr 1880 betraut worden.

Das zu dem Ende vereinbarte Programm stellt sich die Aufgabe, zunächst den Inhalt aller Originalmittheilungen wiederzugeben, welche den