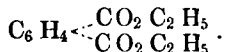


## 170. C. Graebe: Ueber die Aether der Phtalsäure.

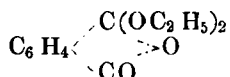
(Eingegangen am 31. März.)

Alle genauer untersuchten Reactionen des Phtalylchlorids sprechen bekanntlich zu Gunsten der unsymmetrischen Formel,  $C_6 H_4 \begin{matrix} C Cl_2 \\ C O \end{matrix} \rightarrow O$ . Als nicht mit derselben im Einklang stehend, konnte nur die Bildung von Phtalsäureäther aus demselben angesehen werden. Unterwirft man aber das, was über die Aether der Phtalsäure und der substituirten Phtalsäuren veröffentlicht ist, einer genaueren Kritik, so findet man, dass die bekannten Thatsachen weder für noch gegen obige Formel sprechen.

Die Phtalsäure selbst ist bisher nur in zwei Aether übergeführt worden. Den Aethyläther haben Born und ich durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Phtalsäure mit gasförmiger Salzsäure dargestellt. Der Phenyläther wurde von Schreder durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf Phenol erhalten. Es liegt aber kein Beweis vor, dass diese beiden Aether eine analoge Constitution haben. Denu es ist nicht unwahrscheinlich, dass es zwei Reihen von Aether der Phtalsäure geben müsse und zwar erstens diejenigen, welche den Salzen entsprechen und die man wohl als normale Aether bezeichnen darf, z. B. der Aethyläther von folgender Zusammensetzung:



Vom Phtalylchlorid würden sich Aether herleiten, bei denen die beiden mit den Alkoholradicalen verbundenen Sauerstoffe mit ein und demselben Kohlenstoff vereinigt sind. Dieselben würden, wie aus der Formel



des Aethyläthers hervorgeht, noch als anhydridartige Verbindungen anzusehen seien.

Im Anschluss an unsere Arbeit über Diphtalyl haben Herr Schmalzigaug und ich es unternommen, die Phtalsäureäther einer vergleichenden Untersuchung zu unterwerfen.

Wir haben zuerst die Aethyl- und Methyl-Aether nach folgenden drei Methoden dargestellt.

- 1) Einwirkung von Jodäthyl und Jodmethyl auf phtalsaures Silber.
- 2) Aus Phtalylchlorid und Natriumalkoholat oder Natriummethylat.
- 3) Direct aus Phtalsäure und Phtalsäureanhydrid beim Behandeln mit Alkohol und Salzsäuregas.

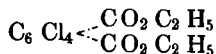
Es entstanden in allen Fällen flüssige Aether.

Die nach den drei Methoden erhaltenen Aethyläther zeigten denselben Siedpunkt; bei 734 mm Druck 294° (Thermometer ganz im Dampf). In Bezug auf die specifischen Gewichte ergaben sich Verschiedenheiten erst in der vierten Decimale. Dagegen lieferten die Bestimmungen der specifischen Gewichte der Methyläther Zahlen, die ziemlich erheblich abweichen. Wir haben diese Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen wiederholt und immer dieselbe Differenz gefunden.

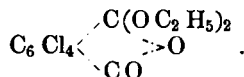
| Phtalsäuremethyläther | Spec. Gewicht<br>13.5° | (Verglichen mit Wasser<br>derselben Temperatur)<br>16° |
|-----------------------|------------------------|--|
| aus Silbersalz        | 1.2101                 | 1.2058   |
| aus Phtalylchlorid    | 1.2022                 | 1.1974.  |

Für den Aether aus Anhydrid wurden fast genau dieselben Werthe erhalten wie für den aus Chlorid. Die Siedepunkte dagegen zeigten keine merkliche Verschiedenheiten. Die Methyläther destillirten bei 280° (Thermometer ganz im Dampf, Druck = 734 mm).

Um zu einem entscheidenderen Resultat zu gelangen, wählten wir an Stelle von Phtalsäure die Tetrachlorphtalsäure, welche, wie zu erwarten, feste Aether lieferte. In diesem Falle erhielten wir aus dem Silbersalz einerseits und dem Chlorid andererseits zwei ganz verschiedene Verbindungen, deren Analyse Zahlen gab, die der Formel,  $C_6 Cl_4 O_4 (C_2 H_5)_2$ , entsprechen. Der Tetrachlorphtalsäureäthyläther aus Silbersalz und Jodäthyl dargestellt, krystallisirt in grossen Säulen und schmilzt bei 60°. Das Chlorid der Tetrachlorphtalsäure lieferte beim Behandeln mit Natriumäthylat einen Aether, der in Tafeln krystallisirt und bei 124° schmilzt. Es ist hier wohl keine andere Erklärung möglich als die, dass der ersten Verbindung die Formel



zukommt und die zweite folgende Constitution besitzt:



Mir scheint es hiernach auch sehr wahrscheinlich, dass die oben angeführten Methyläther als isomer anzusehen sind.

Diese hier angeregte Frage nach der Existenz zweier Reihen von Phtalsäureäther werde ich noch einer weiteren Untersuchung unterziehen und vor Allem untersuchen, ob in Betreff des chemischen Verhaltens sich eine Verschiedenheit nachweisen lässt.

Die zu obigen Versuchen nöthige Tetrachlorphtalsäure war durch Umkrystallisiren einer im Handel vorkommenden gechlorten Phtalsäure erhalten worden. Dieselbe entsprach vollkommen der von mir früher aus Pentachlornaphtalin dargestellten Tetrachlorphtalsäure. Diese bisher

wenig untersuchte Säure wird von Herrn Holzer in meinem Laboratorium zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht. Das Chlorid der Säure hat Herr Holzer genau nach demselben Verfahren erhalten, welches zur Darstellung des Phtalylchlorids dient.

Genf, Universitätslaboratorium.

### 171. C. Graebe: Ueber eine mit dem Euxanthon isomere Verbindung.

(Eingegangen am 31. März.)

Die Veröffentlichungen von Hrn. G. Goldschmidt<sup>1)</sup> und Hrn. W. Perkin<sup>2)</sup> über Diphenylenketonoxyd (Carbonyldiphenyloxyd,  $\text{CO} \left\langle \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right\rangle \text{O}$ ), veranlassen mich über einige Versuche kurz zu berichten, die ich in der Hoffnung angestellt hatte, Euxanthon synthetisch zu erhalten.

Ebrard und ich hatten, wie im vergangenen Jahre in diesen Berichten mitgeteilt wurde, versucht das Diphenylenketonoxyd<sup>3)</sup> mit Hülfe der Sulfosäuren in Euxanthon oder eine demselben ähnliche Substanz überzuführen. Da diese Versuche nicht das gewünschte Resultat gaben, habe ich später die Nitro- und Amidoderivate als Ausgangsmaterial gewählt.

Wichelhaus und Salzmann hatten aus dem aus Euxanthon dargestellten Carbodiphenylenoxyd,  $\text{CO} \left\langle \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right\rangle \text{O}$ , eine bei 260° schmelzende Binitroverbindung erhalten. Dieselbe entsteht auch aus dem aus

<sup>1)</sup> Monatshefte IV, 121.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 339.

<sup>3)</sup> Das Diphenylenketonoxyd hatten Ebrard und ich nach der Methode von Merz und Weith, Behandeln von Phenol mit Chloraluminium und Oxydation des hierbei als Nebenprodukt entstehenden Methylendiphenyloxyds, dargestellt; ferner hatten wir geringe Mengen auch direkt aus Phenol beim Erhitzen mit Bleioxyd gewonnen. Um vielleicht zu einer besseren Darstellungsweise zu gelangen, hatte ich, ehe die schöne Methode von Goldschmidt und Perkin bekannt war, Hrn. Zinggeler veranlasst, das Verhalten der Gemische von Phenol und Cresol gegen Bleioxyd und Chloraluminium zu studiren. Die beste Ausbeute von Methylendiphenyloxyd wurde bei einem Gemenge von 2 Th. Phenol und 1 Th. Orthocresol erhalten. Reines aus Salicylsäure dargestelltes Phenol gab aber gleichfalls, wenn auch weniger, von der 13 Atome Kohlenstoff enthaltenden Verbindung.