

über Wechselwirkung von Permanganat und Oxalsäure bestätigt gefunden, und für variirende Mischungsverhältnisse weiter entwickelt. Seine programmartige theoretische Abhandlung ist aber nicht durch ausführliche deutsche Referate allen auf diesem Gebiete Arbeitenden genauer bekannt geworden. Aehnliche Gleichung hat Ostwald<sup>1)</sup> für Methylacetatzersetzung durch Säuren bei Gegenwart von Alkohol aufgestellt und Superpositionsgleichung genannt. Van 't Hoff's<sup>2)</sup> Untersuchungen über Einwirkung von Wasser auf Chloressigsäure gehen darin weiter vor, dass er bei Aufstellung der Differentialgleichung die aktive Masse, wie sie durch thermochemische Vorgänge beeinflusst wird, zum Ausdrucke bringt; und Warder<sup>3)</sup> hat für Zersetzung des tertiären Amylacetats die Wirkung des Druckes durch gasförmiges Entstehungsprodukt auf die aktive Masse in die Geschwindigkeitsgleichung eingeführt. Schliesslich sei darauf aufmerksam gemacht, dass Van 't Hoff in seinem, in diesem Jahr 1884 erschienenen Werke »Etudes de dynamique chimique« nicht nur im Zusammenhang mit mechanisch-chemischen Theorien eine systematische Zusammenstellung der Hauptformeln über Reaktionsgeschwindigkeit giebt, sondern auch mit seinen und seiner Schüler Reicher und Schwab Versuchsergebnissen viel neue Gesichtspunkte eröffnet für Forschungen auf diesem Gebiete.

Tübingen 1884.

---

#### 492. Johannes Wislicenus: Ueber die Reduktion des Phtalsäureanhydrides durch Zink und Eisessigsäure.

(Eingegangen am 16. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Phtalyldichlorür und Phtalsäureanhydrid, über welche ich im letzten Februar der Königl. Bayrischen Akademie der Wissenschaften kurzen Bericht erstattet habe und ausführlichere Abhandlung demnächst in Liebig's Annalen veröffentlichen werde, machte ich die Beobachtung, dass das Phtalsäureanhydrid in seiner Reaktionsfähigkeit dem Chlorid kaum nachsteht und dieselben Produkte wie dieses liefert.

---

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chemie 28, 468.

<sup>2)</sup> Ansichten über die organische Chemie 1881, 101.

<sup>3)</sup> Scientif. Proceeding of the Ohio mec. Inst. 1883.

Es lag nun der Gedanke nahe, dass sich das Phtalsäureanhydrid möglicherweise anstatt des Chlorides zur Bereitung von Phtalid werde verwenden lassen, wenn man es mit nascirendem Wasserstoff behandelt. Diese Vermuthung hat sich zusammen mit einer weiteren, dass vielleicht gleichzeitig Diphtalyl und seine Wasserstoffderivate entstehen könnten, vollkommen bestätigt.

Löst man je 200 g Phtalsäureanhydrid auf dem Wasserbade in 1 kg absoluter Eisessigsäure, so verschwindet in kleinen Portionen eingetragener Zinkstaub beim Umschütteln sehr schnell. Dabei steigt die Temperatur oft bis zu heftigem Sieden der Flüssigkeit, ohne dass sich Wasserstoffgas entwickelt. Sehr bald beginnt die Ausscheidung von kleinen zarten Nadelchen, welche die Masse zeitweise breiig erstarren lassen. Neu eingetragene Quantitäten von Zinkstaub verschwinden nun beim Umschütteln nicht mehr vollständig, da sie von dem gebildeten festen Körper umhüllt werden. Hat man so ca. 300 g Zinkstaub zugegeben, so wird die ständig auf dem Dampf bade erhitze Masse wieder dünnflüssiger, und jetzt macht sich die Entwicklung von Wasserstoffgas durch blasiges Auftreiben des schlammigen Bodensatzes bemerkbar. Man saugt die noch heisse Flüssigkeit schnell von letzterem ab und wäscht den auf dem Filter bleibenden Schlamm noch einigemale mit wenig Eisessig aus.

Beim Erkalten scheidet die essigsäure Lösung reichliche Massen äusserst zarter Nadelchen ab, welche auf dem Filter gesammelt, mit etwas Eisessigsäure und darauf mit Wasser gewaschen werden und nach dem Trocknen eine lockere verfilzte hellgelbe Masse bilden. Derselbe Körper befindet sich auch noch in reichlichen Mengen in dem ungelöst gebliebenen Antheile mit unverändertem Zinkstaub gemischt und wird von letzterem durch Ausziehen mit Salzsäure befreit. Bei der Elementaranalyse giebt der Körper Zahlen, welche den für Diphtalyl, mit welchem auch alle Eigenschaften übereinstimmen, berechneten noch besser entsprechen, als sie Ador vor Jahren in meinem Laboratorium an dem aus Phtalyldichlorür mit molekularem Silber dargestellten Diphtalyl fand.

Die Abscheidung aus der heissen Lösung in Eisessig liess in letzterem ein vortreffliches Mittel zum Umkrystallisiren des Diphtalyls erkennen. Siedender Eisessig nimmt dasselbe ziemlich reichlich auf und scheidet es beim Erkalten in Gestalt äusserst zarter Nadelchen so vollständig wieder ab, dass die kalte Mutterlauge beim Verdünnen mit Wasser nur leicht getrübt wird.

Durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren wird das Diphtalyl vollkommen farblos erhalten. Bei 320° schmilzt es noch nicht, wohl aber bei etwas höherer Temperatur und lässt sich dann im Kohlensäurestrom verlustlos sublimiren.

Die Elementaranalysen ergaben jetzt 73.41—73.45 pCt. Kohlenstoff und 3.11—3.15 pCt. Wasserstoff, während die Formel  $C_{16}H_8O_4$  72.73 und 3.03 pCt. verlangt.

Wird die von dem Rohdiphtalyl abfiltrirte kalte eisessigsäure Lösung mit Wasser verdünnt, so trübt sie sich stark und lässt bald einen reichlichen flockigen Niederschlag fallen, dessen Zusammensetzung nach dem Waschen mit verdünnter Essigsäure und Wasser zwischen den Formeln  $C_{16}H_{10}O_4$  und  $C_{16}H_{12}O_4$  liegt und bei verschiedenen Darstellungen schwankt.

In der That liegt hier ein Gemenge zweier Körper von obigen Formeln vor, von denen  $C_{16}H_{10}O_4$  neutral,  $C_{16}H_{12}O_4$  aber eine Säure ist. Durch Erwärmen der Masse mit überschüssiger Sodalösung wird letztere leicht in Lösung gebracht und aus der von dem zurückgebliebenen Antheile abfiltrirten Flüssigkeit durch Salzsäure als anfangs flockig, bald körnig werdende Masse gefällt.

Der in Soda unlösliche Antheil liefert nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen bei der Analyse Zahlen, welche den für die Formel  $C_{16}H_{10}O_4$  berechneten ohne Weiteres sehr nahe kommen. Er lässt sich aus grossen Mengen siedenden absoluten Alkohols, in welchem Diphtalyl fast unlöslich ist, umkrystallisiren und bildet dann ebenfalls zarte farblose Nadeln, welche zwischen 228 und 229° schmelzen und trefflich stimmende Analysenresultate liefern (C 72.14 H 3.76 gefunden, 72.18 und 3.76 berechnet). Die als Hydrodiphtalyl zu bezeichnende Substanz löst sich in siedender Eisessigsäure ausserordentlich leicht auf und krystallisirt beim Erkalten grösstentheils in derberen Nadeln als aus Alkohol wieder herans. Der in dem Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur gelöst bleibende Antheil ist jedoch nicht unbedeutend. Er kann durch Ausfällen mit Wasser wieder gewonnen werden.

Die aus dem Rohhydrodiphtalyl mit Sodalösung ausgezogene und mit Salzsäure gefällte Säure löst sich sehr leicht in heissem, wenig in kaltem starkem Weingeist und schießt in kurzen, dicken vierseitigen Prismen mit stark geneigter Basisfläche an. Die Krystalle sind durchsichtig und besitzen starken Glasglanz. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 198.5°. Die Elementaranalyse gab zur Formel  $C_{16}H_{12}O_4$  bestens stimmende Zahlen (71.54 pCt. Kohlenstoff und 4.60 pCt. Wasserstoff statt 71.64 und 4.48 pCt.). In Wasser so gut wie unlöslich, wird sie durch 1 Molekül Kaliumhydrat in ein leicht lösliches Salz übergeführt, welches auf Zusatz von Silbernitrat das sehr beständige schneeweisse Silbersalz  $C_{16}H_{11}AgO_4$  fallen lässt. Kocht man eine abgewogene Quantität der Säure kurze Zeit mit gemessenem Ueberschuss von Normalkalilösung, so findet man durch Zurücktitriren, dass jetzt zwei Moleküle Alkali neutralisirt sind.

Die Säure ist daher eine einbasische Lactonsäure und mag Hydrodiphthallactonsäure heissen.

Uebersäuert man die Lösung ihres zweibasischen Salzes mit Chlorwasserstoff, so scheidet sich die zweibasische Hydroxydiphthalylsäure in farblosen Prismen ab, deren Analyse genau zur Formel  $C_{16}H_{14}O_5$  stimmende Zahlen ergab (C=67.12 H=4.90 statt 67.13 und 4.91). Letztere schmilzt, wenn sie als Pulver im Kapillarröhrchen in ein  $170^{\circ}$  heisses Bad getaucht wird, sofort, schäumt dabei unter Wasserabgabe stark auf, erstarrt und schmilzt nun erst wieder bei  $198.5^{\circ}$ .

Kocht man Hydrodiphthallactonsäure am Steigrohr mit Jodwasserstoff und Phosphor, so geht sie ziemlich leicht in die von Graebe bei derselben Behandlung des Diphthalyls erhaltene aber nicht näher untersuchte Säure  $C_{16}H_{14}O_4$ , welche ich Dibenzyl-Diorthocarbonsäure zu nennen vorschlage, über.

Die von dem Gemenge von Diphthalyl und Diphtallactonsäure abfiltrirte verdünnte essigsäure Lösung lässt bei annäherndem Neutralisiren mit Soda farblose glänzende Krystalle fallen, welche Phtalid sind. Eine grosse Menge des letzteren bleibt übrigens gelöst, kann aber der Flüssigkeit leicht durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden.

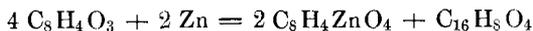
Aus warmem Aether und Alkohol krystallisirt das Phtalid in derben, durchsichtigen stark lichtbrechenden Prismen, aus siedendem Wasser in Nadeln, welche stets den Schmelzpunkt  $73^{\circ}$  zeigen. Es scheint Baeyer und Hessert entgangen zu sein, dass das Phtalid unverändert flüchtig ist und sich destilliren lässt. Der Siedepunkt liegt unter einem Drucke von 750 mm bei  $281.5^{\circ}$  (corrig.  $286.5^{\circ}$ ).

Das Rohphtalid war noch durch (indessen stets nur sehr geringe Mengen) andere Körper verunreinigt, welche vielleicht die von Hessert dargestellten Wasserstoffadditionsprodukte desselben sind.

Die vom Phtalid befreite wässrig-essigsäure Lösung enthielt schliesslich noch beträchtliche Mengen von Zinksalzen, in welchen essigsäures Zink stark überwiegt, indessen auch viel phtalsäures und etwas hydrodiphthallactonsäures Zink vorhanden ist. Säuert man die fast bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampfte, heisse Flüssigkeit mit starker Salzsäure an, so scheidet sich zunächst etwas Hydrodiphthallactonsäure aus, welcher beim Erkalten reichliche Krystallisationen von Phtalsäure folgen, welche bis zu 30 pCt. vom Gewichte des angewendeten Phtalsäureanhydrides betragen.

Um zu versuchen, ob sich nicht auch dieser Antheil noch in Condensations- und Reduktionsprodukte verwandeln lasse, habe ich mehrmals reines Phtalsäureanhydrid mit sorgfältig gereinigter, hundertprocentiger Eisessigsäure und von Oxyd und Feuchtigkeit ganz befreitem Zinkstaub behandelt, indessen ohne den gewünschten Erfolg.

Es rief das die Vermuthung hervor, dass Diphtalyl vielleicht überhaupt nicht das Produkt der Reduktion des Phtalsäureanhydrids durch nascirenden Wasserstoff, sondern derjenigen durch Zink allein sei und nach der Gleichung:



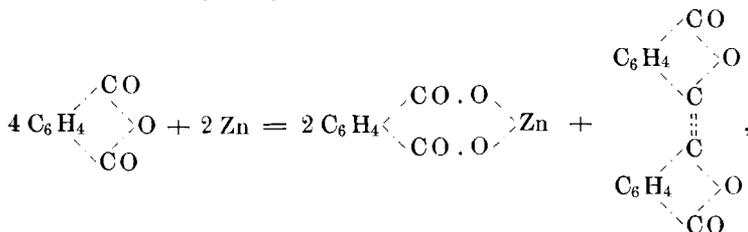
entstehe.

Ein besonderer Versuch bestätigte diese Vermuthung sofort.

Als geschmolzenes Phtalsäureanhydrid bei 130—140<sup>o</sup> mit soviel oxydfreiem Zinkstaube versetzt wurde, dass das Gemisch noch einen dünnen Brei bildete, erstarrte sie nach einigen Stunden, während welcher die Temperatur durch ein Oelbad auf gleicher Höhe erhalten wurde, zu einer steinharten Masse. Das Gläschen wurde nach dem Erkalten zerbrochen, das Produkt gepulvert und so lange im Kohlen-säurestrom auf 180—200<sup>o</sup> erhitzt, bis keine Spur Phtalsäureanhydrid mehr sublimirte. Siedendes Wasser zog nun viel phtalsaures Zink aus, welches durch Analyse der mittels Salzsäure abgetrennten Phtalsäure und ihres Natriumsalzes identificirt wurde. Der in Wasser unlösliche Rückstand wurde hierauf bis zur Entfernung alles Zinks mit Salzsäure erwärmt. Es hinterblieb ein zarter Krystallschlamm von Diphtalyl, welches aus siedender Eisessigsäure umkrystallisirt und durch die Elementaranalyse als solches bestätigt wurde.

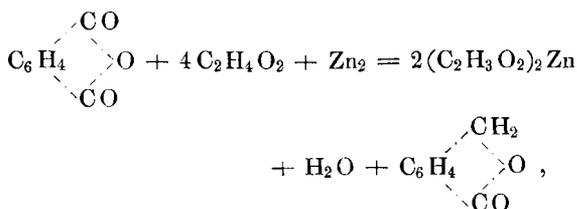
Bei der Einwirkung von Zinkstaub auf eine eisessigsäure Lösung entstehen daher

1) ohne Mitwirkung von nascirendem Wasserstoff: phtal-saures Zink und Diphtalyl nach der Gleichung:

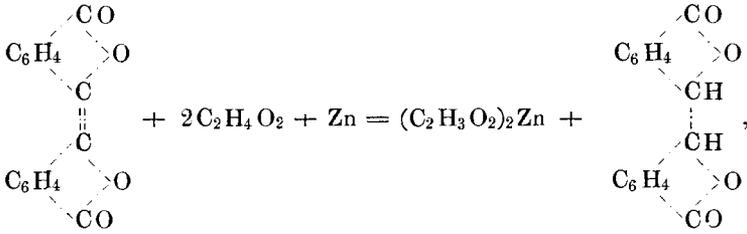


2) durch die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff

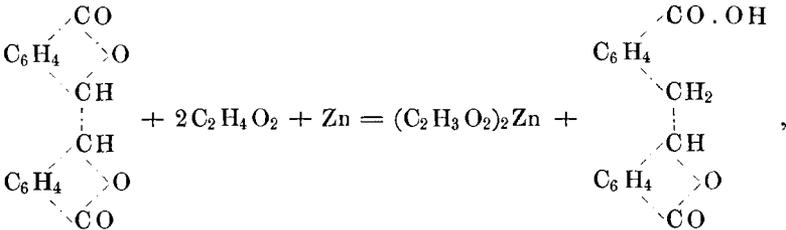
a) auf Phtalsäureanhydrid das Phtalid:



b) auf Diphtalyl zunächst Hydrodiphtalyl:

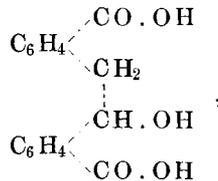


aus diesem dann als letztes Wasserstoffadditionsprodukt die Hydrodiphtallactonsäure:



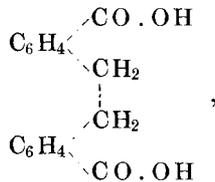
welche durch überschüssiges Alkali in das Salz der zweibasischen

Hydrooxydiphtalylsäure,



verwandelt, durch Jodwasserstoff aber zu

Dibenzylortho-carbonsäure,



reducirt wird.

Die Ausbeuten an Produkten sind ziemlich gute. Die an Diphtalyl und seinen Wasserstoffadditionsprodukten beträgt 20—25 pCt., an Phtalid 30—35 pCt. des angewendeten Phtalsäureanhydrides, wozu noch mehr als 30 pCt. Phtalsäure kommen.

Ich bin einerseits mit der näheren Untersuchung der aus dem Hydrodiphtalyl durch Alkali entstehenden zweibasischen Dihydroxy-säure, wie der Derivate der Hydrodiphtalylactonsäure, andererseits mit der Prüfung der Allgemeinheit der an dem Phtalsäureanhydrid verlaufenden Reduktionen an anderen Säureanhydriden beschäftigt.