

bromönanthylen mit einem Kohlenwasserstoff bekommt, und dass der letztere ein wahres Acetylen $C_3H_{11} \cdot C : CH$ ist (diese Berichte 8, 409). Ich habe die zuerst angeführten Versuche mit aller Sorgfalt wiederholt und dabei gefunden, dass die Reaction im Sinne der vorliegenden Angaben sehr leicht verläuft, aber stets bei einer gewissen Grenze stehen bleibt. Oenanthol wurde zu Fünffachchlorphosphor unter Kühlung durch Kältemischung langsam zugefügt, zuletzt bis auf 150° erwärmt und das Oenanthylidenchlorid schliesslich im luftverdünnten Raume rectificirt, wodurch man ein önantholartig riechendes Oel vom Sdp. $82-84^\circ$ unter 30 mm erhält. Gefunden 41.66 pCt. Chlor, berechnet 41.94 Chlor. Dabei wurde stets nur etwa die Hälfte des Oenanthols in Dichlorid verwandelt, während die andere Hälfte als nicht flüchtiger Rückstand hinterblieb. Anhaltendes Kochen mit alkoholischem Kali verwandelt das Oenanthylidenchlorid in Oenanthyliden, Sdp. $99-101^\circ$, das sich durch seine Eigenschaften als *n*-Amyl-acetylen $C_3H_{13} \cdot C : CH$, identisch mit dem Heptyliden aus Heptylen erwies. Daneben hinterblieb aber stets Chlorönanthylen vom Sdp. 148° , der Analyse zufolge $C_7H_{13}Cl$; dieses hatte seinen Siedepunkt auch nach achtstündigem Erhitzen im Einschmelzrohr mit überschüssigem alkoholischen Kali auf 100° kaum verändert, sodass man wohl annehmen muss, es sei vermöge seiner Configuration für eine leichte Acetylenbildung ungeeignet. Ueber diese Frage müssen weitere Versuche entscheiden.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

267. Theod. Salzer: Einige Salze der Phtalsäuren und meine Krystallwasser-Theorie.

(Eingegangen am 15. Juni.)

1. Natriumsalze der *o*-Phtalsäure.

Nach den Angaben von J. Wislicenus¹⁾ sollte das neutrale vacuumtrockne Salz wasserfrei sein, das saure Salz aber leicht verwittern und 2 Mol. Wasser binden, so dass hier eine auffallende Ausnahme von meiner Regel IV vorgelegen hätte.

Während Wislicenus die betreffenden Salze durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Natriummalonester gewonnen hatte, stellte ich dieselben aus reiner käuflicher Säure dar:

¹⁾ Ann. d. Chem. 242. 89.

a) Saures *o*-phtalsaures Natrium, $\text{NaC}_8\text{H}_5\text{O}_4$, wurde in 3 Versuchen in glänzenden Prismen erhalten, welche auf 200° erhitzt werden konnten, ohne Wasser oder Säure zu verlieren.

b) Neutrales phtalsaures Natrium; die Lösung gab im Exsiccator haarfeine Nadelchen, welche an feuchter Luft zerfliesslich, an trockner Luft unveränderlich sind und dann 2 oder 3 Mol. Wasser enthalten, von welchen ein Theil beim Erwärmen auf 100° noch zurückgehalten wird. Aus der sehr concentrirten wässrigen Lösung des Salzes wurden durch Weingeist wieder ähnliche Nadelchen ausgeschieden, während Wislicenus das Salz auf diese Weise in schimmernden Blättchen erhielt. Laut gütiger Privatmittheilung von Hrn. Prof. Wislicenus hat derselbe leider keinen Vorrath von den damals dargestellten Salzen mehr, so dass es zunächst dahingestellt bleiben muss, ob diese Widersprüche durch das wiederholt behauptete und bestrittene Bestehen von zwei verschiedenen *o*-Phtalsäuren ($\begin{matrix} \text{C} \cdot \text{COOH} \\ \text{C} \cdot \text{COOH} \end{matrix}$ und $\begin{matrix} \text{C} \cdot \text{COOH} \\ \text{C} \cdot \text{COOH} \end{matrix}$) oder in anderer Weise zu erklären sind.

2. Calciumsalze der *o*-Phtalsäure.

a) *a*. Saures *o*-phtalsaures Calcium, $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4)_2$.

Aus der etwas erwärmten Lösung von 1 Mol. Säure in 1 Mol. *n*-Ammoniak schieden sich (zweimal) nach Zusatz von 1 Mol. *n*-Chlorcalciumlösung octaëdrische Krystalle aus, welche bis 120° erhitzt keinen Gewichtsverlust erleiden, aber schon bei 140° ein Sublimat von Anhydrid geben. Die letztere Erscheinung zeigte meine Phtalsäure unter gleichen Umständen erst bei 168° , das saure Natriumsalz aber bei 200° noch nicht; hierin dürfte ein Beweis dafür zu finden sein, dass diese beiden Salze verschiedenartig constituirt sind, d. h. dass das Calcium zweiwerthig, das Natrium nur einwerthig auftritt.

a) *β*. Wasserhaltendes saures *o*-phtalsaures Calcium,
 $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4)_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$.

Bei einer dritten ähnlichen Darstellungsweise erhielt ich dagegen strahlig gruppirte Nadeln, welche dann auch immer bei Umkrystallisations-Versuchen gebildet wurden und das Salz in der von mir erwarteten wasserreichen Form darstellen, denn ich habe wiederholt darauf hingewiesen, dass die sauren Calciumsalze von Orthodicarbonsäuren häufig eine Ausnahme von meiner Regel IV machen. Das Salz ist in etwa 40 Theilen kaltem, viel leichter in kochendem Wasser löslich, giebt auf 80 – 120° erwärmt 5 Mol. Wasser und bei 140° Säure ab. Die Bedingungen, unter welchen das eine oder andere Salz entsteht, scheinen von der Temperatur unabhängig zu sein und bedürfen der weiteren Aufklärung, besonders da auch die Natriumsalze Verschiedenheiten zeigen.

Analyse: Ber. für $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4)_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$.

Procente: H_2O 19.1.

Gef. » » 19.3.

b) Neutrales *o*-phtalsaures Calcium, $\text{CaC}_8\text{H}_4\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Die Hermann'sche Formel bestätigend, bemerke ich nur, dass das entwässerte Salz aus der Luft das 1 Mol. Wasser alsbald wieder aufnimmt; das Salz ist in etwa 250 Th. Wasser löslich.

3. Isophtalsaures Calcium, $\text{CaC}_8\text{H}_4\text{O}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$.

Fittig und Velguth¹⁾ hatten ein Salz analysirt, welches sich beim Eindampfen auf dem Wasserbade ausgeschieden hatte und die Formel, $\text{CaA} + 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, erhielt. Durch Zusatz von Chlorcalcium zu einer mässig verdünnten Auflösung von neutralem isophtalsauren Ammon scheiden sich bei gewöhnlicher Temperatur rhombische Prismen aus, welche etwa die 70-fache Menge Wasser zur Lösung bedürfen. Dieses Salz giebt, bei 70° beginnend, bis 130° zwei Mol. Wasser ab, welche es beim Liegen an der Luft alsbald wieder aufnimmt; wird es jedoch bis 170° erwärmt, so verliert es 3 Mol. Wasser nimmt aber dann aus der Luft auch wieder nur 2 Mol. auf. Ganz ähnlich verhält sich ein Salz, welches durch Eindampfen der wässrigen Lösung bei etwa 50° bis zur beginnenden Krystallisation erhalten wird.

Isophtalsaures Calcium $\text{CaC}_8\text{H}_4\text{O}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$	}	Gew.-Verl. bei 130° Ber. f. $2 \text{H}_2\text{O}$: Proc. 13.9.
		Gef. » 14.1; 13.9.
	}	Gew.-Verl. bei 170° Ber. f. $3 \text{H}_2\text{O}$: Proc. 20.9.
		Gef. » 21.2; 20.9; 20.5.

4. Terephtalsaures Calcium, $\text{CaC}_8\text{H}_4\text{O}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$.

In ähnlicher Weise wie die vorerwähnten neutralen Calciumsalze habe ich auch dieses Salz bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt; es enthielt, wie schon Beilstein angegeben, 3 Mol. Wasser; das entwässerte Salz ist nicht hygroskopisch. Hierzu sei bemerkt, dass meine Regel VI für die terephtalsauren Salze keinen wesentlich höheren Wassergehalt verlangt, als für die isophtalsauren Salze, denn selbst wenn man den Benzolring als regelmässiges Sechseck auffasst, würden sich die geradlinigen Entfernungen des ersten Kohlenstoffatoms von dem *o*-, *m*- und *p*-Kohlenstoffatom verhalten wie 1:1.73:2.

Worms, 13. Juni 1897.

¹⁾ Ann. d. Chem. 148, 11.