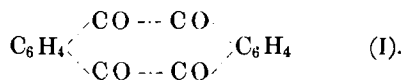


## 336. C. Graebe und H. Schmalzigaug: Ueber Diphtalyl.

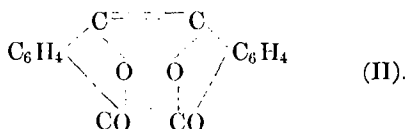
(Eingegangen am 11. Juli.)

Für die aus Phtalylchlorid beim Behandeln mit fein vertheiltem Silber entstehende Verbindung hat Hr. E. Ador<sup>1)</sup> bekanntlich folgende Formel aufgestellt:

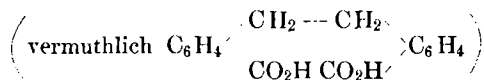


Dieselbe ergab sich naturgemäss aus derjenigen, die für Phtalylchlorid,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{COCl} \\ \diagdown \text{COCl} \end{array}$ , damals ausschliesslich angenommen wurde.

Fasst man aber das Phtalylchlorid in folgender Art  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CCl}_2 \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{O}$  auf, so ergibt sich als zweite mögliche Formel für Diphtalyl:

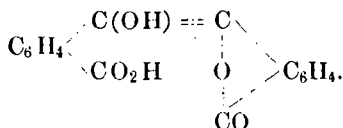


Nach der ersten Formel wäre das Diphtalyl eine ketonartige Verbindung und müsste in Betreff des Verhaltens einerseits mit dem Benzil, andererseits mit dem Anthrachinon Analogieen zeigen. Von dieser Idee ausgehend hat der eine von uns früher versucht, das Diphtalyl durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure in einen Kohlenwasserstoff zu verwandeln, aber eine Säure  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$



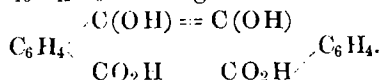
erhalten. Diese Reaktion lässt sich wohl auch mit Formel I erklären, entspricht aber einfacher der Formel II, nach der das Diphtalyl eine anhydrid- oder lactonartige Verbindung ist.

Auch das von Ador studirte Verhalten des Diphtalyls gegen Alkalien, besonders die Bildung der von ihm Diphtalylaldehydsäure genannten Verbindung scheint uns zu Gunsten der zweiten Ansicht zu sprechen. Diese Säure würde in folgender Weise aufzufassen sein:



<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 164, 229.

Ausser derselben entsteht den Analysen nach vermuthlich gleichzeitig eine Säure  $C_{16}H_{12}O_6$ , die folgende Constitution besitzen würde:



Wie Ador fand, verwandelt sich die Diphtalylaldehydsäure leicht wieder in Diphtalyl, diese Reaktion wäre alsdann eine Lactonbildung.

Die mitgetheilten Gesichtspunkte veranlassten uns, das Diphtalyl von neuem zu untersuchen, um zu entscheiden, ob demselben Formel I oder II zukommt. Wir theilen im folgenden kurz einige bisher erhaltene Resultate mit, welche zu Gunsten der zweiten Ansicht sprechen. Doch behalten wir uns vor, diese Frage ausführlich zu discutiren, nachdem die begonnenen Versuche alle zum Abschluss gelangt sind.

Molekulargrösse des Diphtalyls. Ador hat auf Grund der Zusammensetzung einiger Derivate die einfachste Formel des Diphtalyls verdoppelt. Es war von Wichtigkeit, diese von vornherein wahrscheinliche Annahme durch eine Dampfdichtebestimmung definitiv festzustellen. Wir erhielten mit Hilfe der V. Meyer'schen Methode:

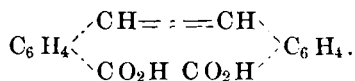
Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8O_4$
8.80 und 8.97	9.17

Die Bestimmungen wurden bei der Temperatur des siedenden Schwefels und in einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Das Diphtalyl hatte sich nach dem Erkalten vollkommen unzersetzt in prachtvoll grossen Krystallen in dem Glasgefässe angesetzt. Wir fanden den Schmelzpunkt des reinen Diphtalyls bei 334—335°. (Ador giebt an, dass Diphtalyl oberhalb 300° schmilzt.)

Die von Ador für das Diphtalyl aufgestellte Molekularformel ist also als die richtige anzusehen.

Diphtalyl und Brom. Ador hat durch Einwirkung von Brom auf Diphtalyl bei 100° ein Monobromdiphtalyl erhalten. Nach Formel II sollte aber Diphtalyl mit Brom sich leicht zu einem Additionsprodukt verbinden. Dies ist nun in der That der Fall. Löst man Diphtalyl in der Kälte in Brom auf, so zeigt sich keine Bromwasserstoffentwicklung und man erhält nach dem Verdunsten des überschüssigen Broms eine Verbindung  $C_{16}H_8O_4Br_2$ . Dieselbe lässt sich gut aus Chloroform krystallisiren, worin sie leicht löslich ist. Sie bildet farblose Krystalle, die unter dem Mikroskope als Tafeln erscheinen. Beim Erhitzen wird sie bei ungefähr 220° weich und zersetzt sich unter Bromabgabe. Auch beim Liegen an der Luft scheint sie nach und nach etwas Brom zu verlieren. Beim Kochen mit Kalilauge wird sie wesentlich in Diphtalylsäure verwandelt. Es beweist dies, dass das Brom nicht in den Kern eingetreten ist und die Bildung des Additionsprodukts spricht für Formel II.

Reduktion des Diphtalyls. Die Leichtigkeit, mit der nach von Perger aus Anthrachinon mit Hülfe von Zinkstaub und Ammoniak Anthracen erhalten wird, veranlasste uns, das Diphtalyl in derselben Weise zu reduciren. Dasselbe wird rasch angegriffen, löst sich in der alkalischen Flüssigkeit auf, aus der durch Säuren eine sich harzig zusammenballende Substanz gefällt wird, die rasch spröde wird. Dieselbe wurde aus Alkohol umkrystallisirt, ist aber schwierig vollkommen rein zu erhalten. Die Analysen entsprechen am besten der Formel  $C_{16} H_{12} O_4$ , die Säure besitzt daher vielleicht folgende Constitution:



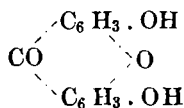
Möglicherweise ist jedoch diese Formel zu verdoppeln. Einige Salze haben bei der Analyse Zahlen gegeben, die dafür sprechen. Da wir beabsichtigen, diese Säure genauer zu untersuchen, so ziehen wir es vor, sie erst später ausführlich zu beschreiben. Zinkstaub und Kalilauge verwandeln das Diphtalyl in dieselbe Säure, doch zeigt sich Verschiedenheit in Betreff der Nebenprodukte oder Zwischenprodukte.

Genf, Universitätslaboratorium.

### 337. C. Graebe und R. Ebrard: Ueber Euxanthon.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Folgende Betrachtungen haben uns veranlasst, das Euxanthon zum Gegenstand einer Untersuchung zu machen. Nachdem Baeyer<sup>1)</sup> zuerst darauf hingewiesen, dass sich die Formel des Euxanthon von der des Benzophenons herleiten lasse, haben Wichelhaus und Salzmann<sup>2)</sup> demselben folgende Constitutionsformel gegeben:



Dieselbe entspricht wohl zweifellos am besten den bekannten Thatsachen, dagegen ist die von Wichelhaus und Salzmann für

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 155, 257.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1397.