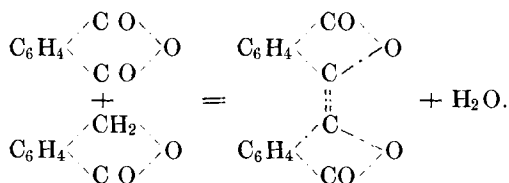


611. C. Graebe und Ph. Guye: Ueber eine neue Bildungsweise des Diphtalyls.

(Eingegangen am 9. December.)

Die Möglichkeit, Phtalid leichter wie früher in grösserer Menge darzustellen, hat uns veranlasst, zu versuchen, ob sich dasselbe nicht als Ausgangsprodukt zur Gewinnung von Diphtalyl benutzen lasse. Betrachtet man letzteres, wie es dem ganzen Verhalten nach allein entspricht<sup>1)</sup>, als ein Dilacton, so erschien es möglich, dass Phtalid und Phtalsäureanhydrid durch Condensation unter Wasseraustritt in Diphtalyl zu verwandeln wären.

Diese Annahme, welche folgende Gleichung veranschaulicht, ist durch den Versuch vollständig bestätigt worden.



Erhitzt man ein Gemenge von Phtalsäureanhydrid und Phtalid bis zum Sieden, so beobachtet man das Auftreten von Wasser. Wir hatten dieselben in einem Destillirkölbchen mit langem, aufsteigenden Hals in der Art in mässigem Sieden erhalten, dass die Dämpfe beider Körper in dem aufsteigenden Theil sich condensirten und zurückflossen. Es setzten sich dann in der seitlich angeschmolzenen Röhre Wassertropfen an. Nach 6 — 7stündigem Erhitzen wurde das Produkt mit Alkohol oder besser mit Chloroform ausgezogen; der unangegriffene Theil ging in Lösung und es blieb Diphtalyl fast ganz rein in Form etwas bräunlich gefärbter Krystalle zurück. Im Kohlensäurestrom sublimirte es fast ohne Rückstand und schmolz dann gegen 330° und besass die gelbe Farbe des sublimirten Diphtalyls. Aus Eisessig krystallisirt, war die Farbe etwas bräunlich, doch stimmten die bei der Analyse erhaltenen Zahlen scharf auf Diphtalyl.

Gefunden C = 72.58 und H = 3.28; während der Formel C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> C = 72.73 und H = 3.03 entspricht.

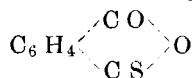
Das von E. Ador entdeckte Diphtalyl lässt sich daher jetzt nach drei Methoden erhalten; durch Einwirkung von feinvertheiltem Silber auf Phtalylchlorid; zweitens, wie Wislicenus kürzlich gezeigt hat,

<sup>1)</sup> Ich bin eben damit beschäftigt, eine mit Herrn Schmalzigaug ausgeführte Arbeit, in der diese Frage ausführlicher erörtert wird, zusammenzustellen.  
Graebe.

durch direkte Reduktion von Phtalsäureanhydrid und drittens durch obige Reaktion.

Eine Modification der letzteren haben wir noch beobachtet. Man kann das Phtalsäureanhydrid durch Thiophtalsäure ersetzen. Die Condensation unter Austritt von Schwefelwasserstoff erfolgt wesentlich leichter als die Diphtalylbildung aus Phtalid und Phtalsäureanhydrid. Schon beim Erwärmen eines Gemenges von Phtalid und Thiophtalsäureanhydrid auf  $100^{\circ}$  bemerkt man das Auftreten von Schwefelwasserstoff. Bei der Temperatur von  $218^{\circ}$  ist sie sehr reichlich, während beim Erhitzen von Phtalid und Phtalsäureanhydrid bis zur Temperatur des Naphtalinsiedepunktes nach 7 Stunden keine nachweisbare Menge von Diphtalyl entstanden war.

Die Condensation des Phtalids und der Thiophtalsäure beweist auch, dass das Anhydrid der letzteren folgender Formel



entsprechend zusammengesetzt ist, wie dies schon von dem Einen<sup>1)</sup> von uns in einer gemeinschaftlichen Arbeit mit Zschokke angenommen wurde.

Es scheint sich auch gleichzeitig etwas geschwefeltes Diphtalyl zu bilden, doch müssen hierüber noch weitere Versuche gemacht werden.

Genf, Universitätslaboratorium.

## 612. K. E. Schulze: Ueber ein einfaches Verfahren zur Gewinnung von Thiotolen und Thioxen.

(Eingegangen am 10. December.)

Im letzten Heft dieser Berichte veröffentlichte V. Meyer ein Verfahren zur Gewinnung von Thiophen, das aber immer noch an den Umständen leidet, dass man bei der Darstellung des sulfosauren Bleisalzes mit grossen Mengen Flüssigkeit operiren muss und bei der Rückverwandlung der Sulfosäure durch trockne Destillation ihres Ammoniumsalzes ziemlich bedeutende Verluste wohl kaum zu umgehen sind. Da mir gerade Xylol- und Toluolreinigungssäure zu Gebote standen, so versuchte ich, aus ihnen direkt durch Destillation mit Wasserdampf die Thiocarbene abzuschneiden. Gleich der erste Versuch überzeugte mich von der Möglichkeit, diese Reaktion zu dem angegebenen Zweck

<sup>1)</sup> Graebe und Zschokke, diese Berichte XVII, 1175.