

Zur Kenntniss des Tetramethoxyldiphtalyls

von

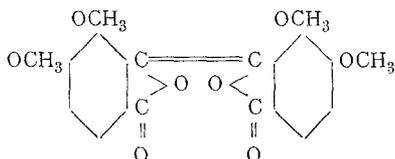
Richard Löwy,

stud. chem.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

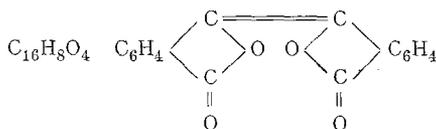
(Vorgelegt in der Sitzung am 2. März 1893.)

Vor zwei Jahren veröffentlichten Prof. Dr. Goldschmiedt und Egger¹ eine Arbeit: »Über die Einwirkung von Cyankalium auf Opiansäureäthylester«, in welcher gezeigt wurde, dass der Opiansäureester in diesem Falle nicht als Ester einer Aldehydosäure reagire, dass mithin nicht ein Benzoïn entstehe, sondern eine Verbindung, von welcher sich ergab, dass sie ein Derivat des Diphtalyls sei, von der Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O_8$ und nachstehender Structur:



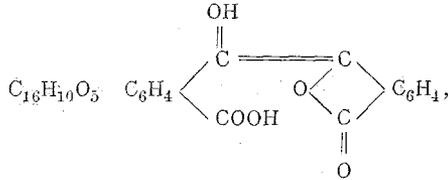
Aus dem Diphtalyl wurde von verschiedenen Forschern eine Reihe von Körpern dargestellt, die aus demselben bei der Lösung eines oder beider Lactonringe durch Alkalien allein oder unter gleichzeitiger Reduction, sowie durch die Einwirkung von Jodwasserstoff allein entstehen.

So bilden sich aus dem Diphtalyl

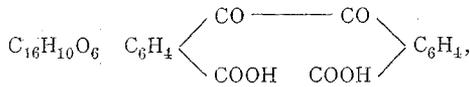


¹ Monatshefte für Chemie, Bd. 12, S. 49.

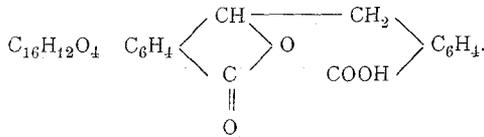
durch Einwirkung von Kalilauge unter Luftabschluss Diphtalyl-
lactonsäure



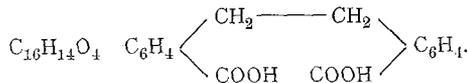
bei gleichzeitiger Einwirkung von Luftsauerstoff Diphtalyl-
säure,



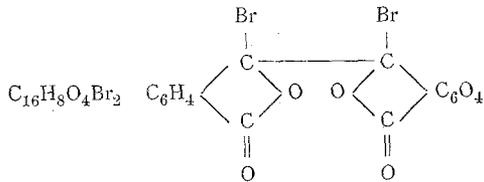
bei gleichzeitiger Reduction durch Zink Hydrodiphtalyl-
lactonsäure



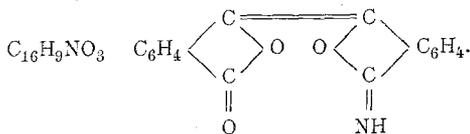
Bei Einwirkung von Jodwasserstoff Dibenzyldicarbonsäure



Ferner entstehen durch Einwirkung von Brom Diphtalyl-
dibromid



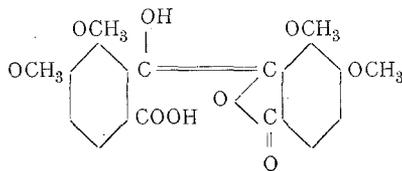
und bei Einwirkung von Ammoniak auf Diphtalyl-
lactonsäure
Diphtalylimid



Von den diesen Verbindungen entsprechenden Derivaten des Tetramethoxydiphtalyls wurde bereits von Goldschmiedt und Egger¹ durch Behandeln desselben mit Kalilauge in der Wärme, die Tetramethoxydiphtalylsäure dargestellt.

Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt habe ich die Darstellung der übrigen unternommen.

Tetramethoxydiphtallactonsäure.



Graebe und Schmalzigaug² stellten aus dem von Ador³ erhaltenen Diphtalyl eine Säure $C_{18}H_{10}O_5$, die Diphtalyl-lactonsäure dar, welche schon früher Ador, allerdings mit Diphtalylsäure gemengt, in Händen hatte und von ihm als Diphtalylaldehydsäure bezeichnet worden ist. Graebe und Schmalzigaug wiesen nun nach, dass bei der Behandlung des Diphtalyls mit Kalilauge unter Luftzutritt der Sauerstoff gleichzeitig oxydirend wirke und hiebei Diphtalylsäure entstehe. Sie erhielten jedoch die Säure rein, als die Behandlung des Diphtalyls bei Luftabschluss durchgeführt wurde.

Goldschmiedt und Egger⁴ erhielten bei der Darstellung der Tetramethoxydiphtalylsäure dieselbe, wie sie selbst angeben, aus der gleichen Ursache mit Tetramethoxydiphtalyl-lactonsäure verunreinigt und stellten die Reindarstellung der beiden Substanzen in Aussicht.

Zu 3 g Tetramethoxydiphtalyl wurden in einem Kölbchen, in das vorher zur Vertreibung der Luft längere Zeit Wasserstoff durchgeleitet worden war, portionenweise mittelst eines Hahntrichters eine Lösung von 2 g Kaliumhydroxyd in Alkohol

¹ Monatshefte für Chemie, Bd. 12, S. 68.

² Liebig's Annalen, 164, S. 230.

³ Ebendasselbst, 228, S. 126.

⁴ Monatshefte für Chemie, Bd. 12, S. 68.

hinzugefügt und die Lösung durch Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt. Nach vollständiger Lösung wurde die heisse, dunkel gefärbte Flüssigkeit sofort mit Salzsäure gefällt und hierauf durch Zusatz von Wasser eine vollständigere Abscheidung der Säure aus der alkoholischen Lösung bewirkt.

Es fiel ein gelblichweisser Niederschlag aus, der bei 245° zu schmelzen anfangt, aber erst bei 286° vollständig verflüssigt war.

Die Substanz wurde nun aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, wobei das Lösen in einer Wasserstoffatmosphäre geschah.

Von den erhaltenen Fractionen färbt sich die erste bei 260° gelb und schmilzt bei 264—267°, wobei sie jedoch schon unter 264° stark gesintert und zersetzt ist, so dass eine ganz genaue Beobachtung schwer möglich ist.

Dieser Körper ist sehr wahrscheinlich die schon von Goldschmiedt und Egger erhaltene Tetramethoxydiphtalylsäure $C_{20}H_{18}O_{10}$, wofür auch sehr die übereinstimmenden Farbenreactionen mit concentrirter Schwefelsäure und verdünnter Salpetersäure sprechen. Eine nähere Untersuchung des Körpers war der geringen Menge wegen nicht möglich.

Die Mutterlaugen von diesem Körper wurden im Vacuum etwas eingeeengt, wobei sich eine grössere Menge schöner, hellgelber Krystalle abschied, die, aus Alkohol zweimal umkrystallisirt, sich als rein erwiesen.

In besserer Ausbeute und unmittelbar reinem Zustande erhält man diese Verbindung, wenn man jede längere Einwirkung der Kalilauge vermeidet, die Fällung der Säure mit Chlorwasserstoffsäure erst nach dem vollständigen Erkalten der Flüssigkeit bewirkt und hierauf wie oben die Säure mit Wasser ausfällt.

Die Substanz stellt in reinem Zustande schöne hellgelbe Krystalle dar. Dieselben zeigen bei 212° bei langsamem Erwärmen starke Sinterung und schmelzen bei 284—292° unter Zersetzung. Zur Erhaltung constanter Resultate ist jedoch die Einhaltung absolut gleicher Bedingungen beim Anwärmen nöthig. Wirft man das mit der Substanz gefüllte Röhrchen plötzlich in den auf 215—220° erhitzten Apparat, so findet

Zersetzung unter Aufschäumen statt, wobei ein rother Körper zurückbleibt, der erst bei 270—290° wieder schmilzt.

Ein ähnliches Verhalten wurde auch von Graebe und Schmalzigaug¹ bei der von ihnen dargestellten Diphtalyl-lactonsäure beobachtet. Auch sie erhielten keinen scharfen Schmelzpunkt, da, wie es scheint, die Zersetzung nach der Art des Erwärmens verschieden vor sich geht.

Die Analyse der Substanz ergab die von der Theorie geforderten Werthe.

- I. 0·2188 g Substanz lieferten 0·4783 g Kohlensäure und 0·0865 g Wasser.
 II. 0·2210 g Substanz lieferten 0·4830 g Kohlensäure und 0·0873 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{20}H_{18}O_9$
C	59·62	59·60	59·70
H	4·37	4·39	4·43

Die Säure ist in Alkohol, Äther, Benzol, Petroleumäther, Chloroform löslich, in Wasser unlöslich. In Alkalien löst sie sich mit rothgelber Farbe. Concentrirte Lösungen sind fast schwarz. Graebe und Schmalzigaug fanden, dass die Lösung der Säure in wässrigem Ammoniak bei längerem Kochen Diphtalylimid abscheide. Die Tetramethoxyldiphtalyl-lactonsäure liefert selbst bei anhaltendem Kochen mit Ammoniak im offenen Gefässe keine solche Abscheidung; erst bei Einwirkung von Ammoniak unter Druck bildet sich der analoge Körper. Die alkalischen Lösungen der Säure oxydiren sich leicht an der Luft. Auch längeres Erhitzen alkoholischer Lösungen führt zu theilweiser Oxydation. Die ammoniakalische Lösung der Säure reducirt Silbernitrat. Bei dem Versuch, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure, deren Ester darzustellen, schied sich Tetramethoxyldiphtalyl aus.

¹ Liebig's Annalen, 228, 136.

Mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure erhält man bei gleicher Behandlung genau dieselben schönen Farbenreactionen, die Goldschmiedt und Egger an dem Tetramethoxydiphtalyl beobachtet haben.

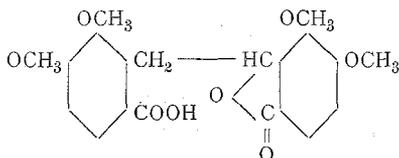
Kupfersalz. Die Säure wurde mit circa $\frac{1}{10}$ Normal-Ammoniaklösung neutralisirt und die erhaltene Lösung des Ammonsalzes mit einer Lösung von Kupfersulfat versetzt, wodurch das Kupfersalz als ein grünlichblauer Niederschlag gefällt wurde.

Zur Analyse wurde das Kupfersalz bei 110° getrocknet. 0·3010 g Substanz lieferten 0·6107 g Kohlensäure, 0·1124 g Wasser und 0·0283 g Kupferoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{40}H_{34}O_{13}Cu$
C	55·33	55·49
H	4·15	3·90
Cu.....	7·52	7·28

Tetramethoxyhydrodiphtalylactonsäure.



Wislicenus² erhielt die Hydrodiphtalylactonsäure zuerst neben dem Hydrodiphtalyl bei der Reduction des Phtalsäureanhydrids mit Zink und Eisessig. Hasselbach³ studirte diese Säure näher. Graebe und Schmalzigaug⁴ stellten sie direct aus dem Diphtalyl durch Behandeln desselben mit Zink und Alkalien in der Wärme dar. Analog der letzteren Bildungsweise liefert auch das Tetramethoxydiphtalyl bei Einwirkung von Zink und Kalilauge die entsprechende Tetramethoxyhydrodiphtalylactonsäure $C_{20}H_{20}O_8$.

¹ Monatshefte für Chemie, Bd. 12, S. 55.

² Berl. Ber., XVII, 2179.

³ Annal., 243, 249.

⁴ Ebenda, 228, 138.

Zur Darstellung derselben wurde wie folgt verfahren:

2·7 g Tetramethoxyldiphtalyl wurden mit 6 g Zink und einer Lösung von 5 g Kaliumhydroxyd in einem Kölbchen längere Zeit erwärmt. Nach einer Stunde war die Substanz gelöst. Die Lösung wurde nun bei aufgesetztem Bunsen'schen Ventil erkalten gelassen, vom Zink abfiltrirt und hierauf mit Salzsäure neutralisirt.

Es schied sich nur eine sehr geringe Menge eines weissen Niederschlages aus, der sich beim Schütteln zusammenballte. Nach dem Abfiltriren des letzteren wurde mit Äther ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren des Äthers blieb ein schön weisser Körper zurück.

Das Umkrystallisiren gelingt am besten aus verdünntem Alkohol. Die erhaltenen schneeweissen Krystalle zeigten nach zweimaligem Umkrystallisiren constanten Schmelzpunkt.

Die Substanz schmilzt bei 186—187°. Bei etwas höherer Temperatur zersetzt sie sich unter heftiger Gasentwicklung.

Die Analyse des Körpers ergab:

- I. 0·2510 g Substanz lieferten 0·5676 g Kohlensäure und 0·1138 g Wasser.
- II. 0·2620 g Substanz lieferten 0·5948 g Kohlensäure und 0·1193 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{20}H_{20}O_8$
C	61·69	61·91	61·85
H	5·04	5·06	5·15

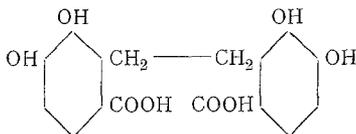
Die Tetramethoxyhydrodiphtallactonsäure ist in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol leicht, in Petroleumäther schwer löslich.

Von concentrirter Schwefelsäure wird sie zunächst intensiv gelb gefärbt und löst sich darin dann allmählig mit schön citronengelber Farbe auf. Setzt man zur schwefelsauren Lösung eine minimale Quantität Salpetersäure, so färbt sich die Flüssigkeit äusserst intensiv smaragdgrün. Etwas mehr Salpetersäure erzeugt intensive Rothfärbung, die allmählig in ein missfarbiges Braun übergeht.

Durch Kochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure geht die Säure, wie auch Wislicenus¹ bei der Hydrodiphtalyl-lactonsäure Ähnliches fand, in die Tetraoxydibenzyl-dicarbon-säure über.

Kupfersalz. Die Säure wurde in wässriger Lösung mit circa $\frac{n}{10}$ Ammoniak neutralisirt und die neutrale Lösung mit einer Lösung von Kupfersulfat versetzt. Es fiel nur eine sehr unbedeutende Menge eines hellgrünen Niederschlages aus, der abfiltrirt wurde. Das Filtrat schied beim Eindampfen auf die Hälfte seines Volumens fast die ganze Menge des in Lösung befindlichen Kupfersalzes aus. Die Mutterlauge hievon hinterliess nach dem Eindampfen neben einer grösseren Menge des überschüssig gewesenen Kupfersulfats nur mehr sehr wenig von dem Kupfersalz. Nach zweimaligem Umkrystallisiren zeigte sich das Salz frei von Kupfersulfat.

Tetraoxydibenzyl-dicarbon-säure.



Graebe² unterzog zuerst bei seinen Versuchen über die Reduction aromatischer Verbindungen durch Jodwasserstoff und Phosphor das Diphtalyl dieser Behandlung. Er erhielt damals schon die Orthodibenzyl-dicarbon-säure $C_{16}H_{14}O_4$, ohne sie jedoch weiter zu untersuchen.

Dobreff³ wiederholte die Versuche Graebe's und stellte die Orthodibenzyl-dicarbon-säure auch durch Reduction der Diphtalylsäure mit Jodwasserstoff und Phosphor dar, wobei er die Behandlung im zugeschmolzenen Rohre bei 180—200° vornahm.

Wislicenus⁴ zeigte, dass die Dibenzyl-dicarbon-säure aus der Hydrodiphtalyl-lactonsäure schon beim Erhitzen derselben

¹ Berl. Ber., XVII, 2179.

² Berl. Ber., VIII, 1054.

³ Liebig's Ann., 239, 65.

⁴ Berl. Ber., XVII, 2179.

im offenen Kölbchen mit Jodwasserstoff und Phosphor zu erhalten sei.

Goldschmiedt und Egger¹ studirten bereits die Einwirkung siedender Jodwasserstoffsäure unter gewöhnlichem Druck. Unter diesen Bedingungen wird nur Methyl abgespalten und sie erhielten daher das Tetraoxydiphtalyl.

Erhitzt man Tetramethoxyldiphtalyl mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure und amorphen Phosphor im Rohre auf 150.—180°, so erhält man die gesuchte Säure auch nicht. Das Reactionsproduct ist bei kurzer Dauer der Einwirkung Tetraoxydiphtalyl, bei längerer ein harziger Körper, der beim Extrahiren mit Lösungsmitteln nur eine zähe Schmiere lieferte, die auch nach langem Stehen keine Spur einer Krystallisation zeigte.

Besser gelangte ich zum Ziele, als ich nach Wislicenus operirte.

3 g Tetramethoxyhydrodiphtalylactonsäure wurden mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor eine halbe Stunde am aufsteigenden Kühler in einem Kölbchen erhitzt.

Nach dem Erkalten schied sich der grösste Theil der Säure ab. Dieselbe wurde nun bei möglichster Vermeidung des Luftzutrittes sammt dem rothen Phosphor abfiltrirt und mit wenig Wasser gewaschen. Der Filtrückstand wurde hierauf im Kohlensäurestrom mit Alkohol extrahirt. Aus der Lösung erhält man die Tetraoxydibenzylidicarbonsäure durch Auskrystallisiren im Vacuum als gelben, an den Wänden der Krystallisirschale haftenden Krusten. Das Filtrat von der Säure, das noch sehr viel Jodwasserstoffsäure enthielt, ergab, nachdem dasselbe mit schwefeliger Säure versetzt worden war, um zu verhindern, dass Jod in die ätherische Lösung gehe, beim Ausschütteln mit Äther, nach dem Abdestilliren des letzteren eine Schmiere, die wohl theilweise Reactionen der reinen Säure zeigte, jedoch weder krystallisirte noch zu reinigen war.

Die Säure bildet einen gelben krystallinischen Körper, der sich jedoch an der Luft durch Oxydation grünlich färbte. Er schmilzt noch nicht bei 300°, wird jedoch schon früher schwarz.

¹ Monatshefte für Chemie, Bd. 12, S. 66.

Die Substanz löste sich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform leicht, in Petroleumäther schwerer. Ihre wässrige Lösung färbt sich beim Erhitzen an der Luft grün. Noch unbeständiger sind alkalische Lösungen der Säure, womit sich auch die Schwierigkeit erklärt, reine Salze derselben zu erhalten. Die Säure reducirt Fehling'sche Lösung.

Die Analyse ergab:

- I. 0·2257 g Substanz lieferten 0·4785 g Kohlensäure.¹
 II. 0·2035 g Substanz lieferten 0·4301 g Kohlensäure und 0·0735 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{16}H_{14}O_8$
C	57·82	57·64	57·48
H	—	4·01	4·19

Die Tetraoxydibenzoyldicarbonsäure zeigt nachstehend beschriebene, charakteristische, hochempfindliche Farbenreactionen, die zum Theil viel Ähnlichkeit mit jenen haben, die Goldschmiedt und Egger an dem Tetraoxydiphtalyl beobachtet haben.

Eisenchlorid. Fin Tropfen einer ganz verdünnten Lösung desselben bewirkt eine kornblumenblaue Färbung. Auf Zusatz eines Tropfens einer sehr verdünnten Lösung von Natriumcarbonat geht die Färbung in eine schmutziggrüne über und verblasst allmählig.

Ammoniak. Die Säure färbt sich in wässriger Lösung smaragdgrün. Beim Schütteln an der Luft nimmt die Lösung eine tief indigoblaue Farbe an. Absättigen des Ammoniaks mit Salzsäure bewirkt prachtvolle Violettfärbung.

Ätzalkalien und Alkalicarbonat zeigen dasselbe Verhalten.

Concentrirte Schwefelsäure. Die Säure löst sich darin mit schön goldgelber Farbe auf. Setzt man zu dieser Lösung eine Spur Salpetersäure, so geht die Farbe zuerst in Violett, dann in Roth über.

¹ Die Wasserbestimmung ging verloren.

Barytsalz. 0·200 g der Säure wurden im Kohlensäurestrome in Wasser gelöst. Zur erhaltenen Lösung wurde nun rasch bei möglichster Vermeidung des Luftzutrittes eine überschüssige Menge Baryumcarbonat hinzugefügt. Nachdem die Kohlensäureentwicklung vorüber war, wurde noch einige Zeit gekocht, um das allenfalls durch die Mitwirkung der Kohlensäure in Lösung befindliche Baryumcarbonat zu fällen. Hierauf wurde rasch abfiltrirt und die Lösung im Vacuum verdunsten gelassen.

Aus derselben schied sich das Barytsalz krystallinisch ab.

Die grünlichgelbe Färbung desselben, sowie der bei der Analyse zu gering gefundene Baryumgehalt, deuten auf eine stattgefundene Oxydation hin.

0·1546 g lufttrockene Substanz verloren bei 130° im Vacuum 0·0062 g Wasser.

In 100 Theilen:

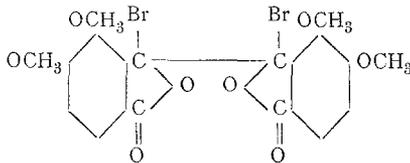
	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_8Ba + H_2O$
H ₂ O	4·01	3·84

0·1484 g der bei 130° im Vacuum getrockneten Substanz lieferten 0·0726 g Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_8Ba$
	28·72	29·21

Tetramethoxydiphtalylidibromid.



Die Einwirkung von Brom auf Diphtalyl wurde zuerst von Ador¹ studirt. Er erhielt bei der Einwirkung desselben in der Wärme ein Monosubstitutionsproduct.

¹ Liebig's Annalen, 164, 230.

Graebe und Schmalzigaug¹ gelang es, bei der Behandlung des Diphtalyls mit Brom in der Kälte ein Additionsproduct, das Diphtalyldibromid darzustellen.

Bei dem Versuche, auf dieselbe Weise aus dem Tetramethoxyldiphtalyl ein analoges Bromadditionsproduct darzustellen, konnte ich Bromwasserstoffentwicklung beobachten, und das erhaltene Reactionsproduct war nicht einheitlich. Beim Extrahiren desselben mit Alkohol blieb ziemlich viel unverändertes Tetramethoxyldiphtalyl zurück. Die aus der alkoholischen Lösung erhaltenen Fractionen konnte ich im Wesentlichen in zwei Gruppen theilen. Bromhaltige Fractionen mit Schmelzlinien von 185—240° und bromfreie Fractionen mit Schmelzlinien von 85—125°. Es gelang mir jedoch nicht, eine entsprechende Menge eines reinen Körpers zu erhalten. Zum Ziele gelangte ich, als ich das Brom nicht direct mit dem Tetramethoxyldiphtalyl, sondern auf den in Chloroform suspendirten Körper einwirken liess.

3 g. Tetramethoxyldiphtalyl wurden in einer Schale mit Chloroform verrieben, um dasselbe in möglichst feiner Vertheilung zu bekommen, da sich dasselbe im trockenen Zustande nicht pulvern lässt.

Zu dieser Suspension des Tetramethoxyldiphtalyls in Chloroform wurde nun eine überschüssige Menge Brom hinzugesetzt und das Reactionsgemisch einige Zeit am Rückflusskühler erwärmt. Das Tetramethoxyldiphtalyl löste sich vollkommen auf. Nach dem Abdestilliren des grössten Theils des Chloroforms und freiwilliges Verdunsten des Restes schied sich ein schön citronengelber Körper krystallinisch aus.

Zur Reinigung desselben von etwa unverändertem Tetramethoxyldiphtalyl wurde derselbe wiederholt mit kaltem Chloroform extrahirt, in dem sich das Bromid sehr leicht löst, während der ursprüngliche Körper darin fast unlöslich ist.

Hiebei ist jedoch zu beachten, dass man beim Abdestilliren des Chloroforms unbedingt jede Überhitzung der Wände des Kolbens über den Siedepunkt des Chloroforms vermeiden muss, was leicht eintritt, wenn die Flüssigkeit zum grössten Theile

¹ Ebendasselbst, 228, 131.

bereits abdestillirt ist. Man erhält sonst immer wieder in kaltem Chloroform unlösliche Antheile, weil das Bromid bei 100° Brom abgibt.

Das Tetramethoxyldiphtalylbromid bildet schöne, citronengelbe, seidenartige Krystallnadelchen. Der Körper beginnt, wie bereits erwähnt, bei 100° sich zu zersetzen, bei 180° färbt er sich dunkler, bei 245° tritt Erweichen ein, bei 260° ist alles zu einer dunklen Flüssigkeit geschmolzen. Über 300° findet Sublimation statt.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum getrocknet. Die Analyse ergab:

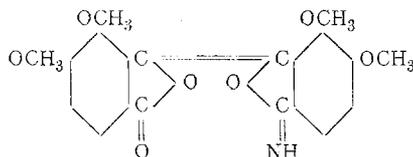
- I. $0\cdot2274$ g Substanz lieferten $0\cdot3670$ g Kohlensäure und $0\cdot0618$ g Wasser.
 II. $0\cdot2025$ g Substanz ergaben $0\cdot1410$ g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{16}O_8Br_2$
	I	II	
C	44·01	—	44·12
H	3·02	—	2·94
Br	—	29·63	29·41

Das Tetramethoxyldiphtalyldibromid ist in Chloroform, Alkohol, Benzol löslich, in Äther und Petroleumäther unlöslich. Von Natriumcarbonat wird es nicht gelöst. In Kalilauge löst es sich mit grünlicher Farbe. Die Lösung des Körpers in Chloroform zeigt schön blaue Fluorescenz. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit grüner Farbe auf. Die grüne Lösung erscheint im auffallenden Lichte tief roth. Setzt man zu dieser Lösung eine Spur Salpetersäure, so entsteht zuerst eine lichtblaue Färbung. Dieselbe geht hierauf in Violett über und verblasst endlich.

Tetramethoxyldiphtalylimid.



Graebe und Schmalzigaug¹ beobachteten, dass beim Erhitzen des Ammoniumsalzes der Diphthallylactonsäure in wässriger Lösung sich ein stickstoffhaltiger Körper abscheide. Sie erkannten denselben als ein Imid des Diphthalyls.

Graebe und Guye² stellten ihn später auch dar, indem sie einestheils Phtalsäureanhydrid und Phtalimidin, andererseits Phtalimid und Phtalimidin, und endlich indem sie Phtalimidin und Phtalid mit Natriumacetat erhitzen.

Das analoge Tetramethoxyldiphthalylimid erhielt ich aus der Tetramethoxyldiphthallylactonsäure.

Bei dem Erhitzen der ammoniakalischen Lösung der Säure im offenen Gefäß konnte ich nicht die Abscheidung eines solchen Körpers wahrnehmen. Erst die Behandlung der Säure mit möglichst starkem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre bei 100° führt zum Ziele.

Nach dem Erkalten zeigte sich die Flüssigkeit im Rohre dicht von einem citronengelben krystallinischen Körper durchsetzt. Derselbe wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen. Er erwies sich als stickstoffhaltig. Das Filtrat war gelb gefärbt und schied beim Eindampfen noch eine geringe Menge des gelben Körpers aus. Es enthielt noch Ammoniumsalz.

Zur Analyse wurde der Körper aus Chloroform umkrystallisirt. Derselbe zeigt über 200° Bräunung, bei 310° ist er ganz dunkel gefärbt, aber noch nicht geschmolzen.

I. 0·2075 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·4779 g Kohlensäure und 0·0851 g Wasser.

II. 0·4040 g Substanz lieferten bei 20° C. und 736·1 mm Barometerstand 15 cm³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_7$
	I	II	
C	62·81	—	62·64
H	4·55	—	4·46
N	—	4·10	3·65

¹ Liebig's Annalen, 228, 137.

² Berl. Ber., XIX, 696 c.

Das Tetramethoxydiphtalylimid ist in Wasser, Alkohol, Äther, Petroleumäther unlöslich, in Chloroform löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich zu einer rothgelben, rothfluorescirenden Flüssigkeit. Auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Salpetersäure geht die Farbe in ein intensives Violett über. Die Färbung bleibt auch bestehen, wenn man die Lösung mit Wasser verdünnt, während die Farbenerscheinungen der anderen beschriebenen Körper bei Zusatz von Wasser zu der schwefelsauren Lösung sofort verschwinden.
