

# Neue Bildungsweise des Diphtalyls

von

**Guido Goldschmiedt,**

c. M. k. Akad.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jänner 1895.)

Die Darstellung des Diphtalyls gelingt wohl am besten nach der schönen Methode von Gräbe und Guye,<sup>1</sup> wonach Phtalsäureanhydrid oder Thiophtalsäureanhydrid und Phtalid für sich oder besser unter Zusatz von Natriumacetat, auf 280—290° erhitzt, unter Wasserabspaltung, die genannte Verbindung liefern.

In der Absicht, zu ermitteln, ob Phtalid sich auch mit Opiansäureäthyl- $\psi$ -ester in analoger Weise condensire, wurden die beiden Substanzen im molecularen Verhältnisse auf 280—290° erhitzt; hiebei tritt bald eine intensive Bräunung der Masse ein. Nach etwa halbstündigem Erhitzen wurde erkalten gelassen und dann die dunkelgefärbte, zu einem krystallinischen Kuchen erstarrte Masse mit heissem Alkohol behandelt. Es zeigte sich, dass eine nicht beträchtliche Menge in Alkohol ausserordentlich schwer löslicher, brauner Nadeln gebildet worden war, die aber in kochendem Benzol oder Eisessig ziemlich leicht löslich waren und aus diesen Lösungsmitteln in reinerem Zustande, heller gefärbt, auskrystallisirten.

Aus der alkoholischen Lösung konnten durch fractionirte Krystallisation sowohl Opiansäureäthyl- $\psi$ -ester, als Phtalid wiedergewonnen werden.

Durch mannigfache Abänderung der Versuchsbedingungen wurde nun versucht, die Ausbeute an dieser in Alkohol schwer

---

<sup>1</sup> Liebig's Annalen, 233, 241.

löslichen Verbindung zu steigern, aber weder durch Beobachtung niederer oder höherer Temperaturen, noch durch Variation der relativen Quantitäten, noch durch Zusatz von Natriumacetat zur Schmelze, konnte ein nennenswerther Erfolg erzielt werden; im günstigsten Falle wurden etwa 4—5% des angewandten Phtalids an schwerlöslicher Substanz erhalten; stets konnten bedeutende Mengen unveränderten Opiansäureesters und Phtalids wiedergewonnen und sonst keine weiteren Reactionproducte nachgewiesen werden.

Zur Reinigung wurden die braunen Nadeln aus Benzol umkrystallisirt und dann mit kaltem Weingeist gewaschen. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 235—236°; sie sublimirt leicht zu nahezu farblosen Nadeln.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Verbindung lieferte nachstehendes Resultat.

I. 0·1836 g Substanz gaben 0·4872 g Kohlensäure und 0·0524 g Wasser.

II. 0·2114 g Substanz gaben 0·5608 g Kohlensäure und 0·0597 g Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_4H_2O$
C . . . . .	72·38	72·35	72·72
H . . . . .	3·17	3·14	3·03

Es berechnet sich demnach aus den gefundenen Procentzahlen die einfachste Formel  $C_4H_2O$ . Die Zusammensetzung des Diphtalyls  $C_{16}H_8O_4$  entspricht einem Multiplum dieser Formel. Auch der Schmelzpunkt der Substanz stimmt mit jenem des Diphtalyls überein; sie ist, wie dieses, leicht sublimirbar und zeigt eine charakteristische Farbenreaction, welche zwar am Diphtalyl bisher nicht beobachtet worden zu sein scheint, die aber, wie ich mich an einem Präparate, das ich vor einiger Zeit<sup>1</sup> durch Einwirkung von Cyankalium auf Phtalaldehyd-

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 12, 60.

säure gewonnen hatte, überzeugen konnte, dem Diphtalyl wirklich eigenthümlich ist, so dass nicht daran gezweifelt werden kann, dass bei den in Rede stehenden Versuchen thatsächlich Diphtalyl gebildet worden sei.

Diphtalyl löst sich in concentrirter Schwefelsäure leicht zu einer schwach weingelbgefärbten Flüssigkeit, welche sehr stark blau fluorescirt, ähnlich der wässerigen Lösung von Chininbisulfat; fügt man zu dieser Lösung etwas concentrirte Schwefelsäure, die eine Spur Salpetersäure enthält, so färbt sich dieselbe smaragdgrün und verblasst nach einiger Zeit wieder.

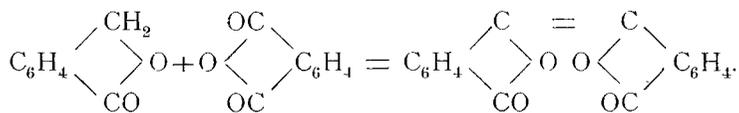
Die Empfindlichkeit und Intensität dieser Reaction ist durchaus nicht vergleichbar mit jener, welche, wie ich mit Egger<sup>1</sup> gefunden habe, unter gleichen Umständen Tetramethoxyldiphtalyl gibt, doch ist sie immerhin werthvoll für die Identificirung des Diphtalyls.

Es war nun nothwendig, festzustellen, ob der Opian-säureäthyl- $\psi$ -ester bei der Reaction betheilig ist; dies erschien a priori nicht ausgeschlossen, trotzdem Umwandlungsproducte dieses Körpers in der Reactionsmasse nicht constatirt werden konnten, weil beim Erhitzen nicht unbeträchtliche Bräunung stattfindet und sich geringe Quantitäten schmieriger Substanz bildet. Ein Versuch, bei welchem Phtalid allein, in der beschriebenen Art, erhitzt wurde, lieferte bald den Beweis, dass der Ester keinen Einfluss auf die Bildung des Diphtalyls nimmt, denn dieser Körper bildete sich auch in diesem Falle in annähernd gleicher Menge, wie bei Gegenwart des Esters. Auch hier waren die in Alkohol schwer löslichen, braunen Nadeln entstanden, die in jeder Beziehung die Eigenschaften und Reactionen des Diphtalyls zeigten.

Die Vermuthung lag nahe, es könne durch die Einwirkung des Luftsauerstoffes auf Phtalid bei der Reactionstemperatur ein Theil desselben zu Phtalsäureanhydrid oxydirt werden und dieses dann im Sinne der Gräbe-Guyes'schen Diphtalylsynthese<sup>1</sup> auf Phtalid einwirken:

---

<sup>1</sup> L. c.



Diese Vermuthung entspricht aber nicht dem Vorgange, denn wenn man Phtalid unter vollständigem Ausschluss der Luft, in einem langsamen Strome trockenen Wasserstoffes, längere Zeit im Sieden erhält, so bildet sich in gleicher Weise Diphthalyl. Unter diesen Verhältnissen färbt sich die Substanz auch kaum dunkler und das entstandene Diphthalyl wird nicht in braunen, sondern in weissen Nadeln erhalten, was bisher nur bei der Darstellung dieses Körpers aus Phtalaldehydsäure durch Einwirkung von Cyankalium beobachtet worden ist.

Weitere Versuche, um festzustellen, ob sich die Ausbeute an Diphthalyl steigern lasse, wurden nicht ausgeführt, da die Reaction für die Darstellung dieser Verbindung nicht in Betracht kommen kann und nur als neue Bildungsweise derselben von Interesse ist.

-----