

Hr. Ladenburg gezeigt habe, dass es ihm ebenso wenig möglich sei wie mir, gemäss seinen früheren Angaben Tropidin in Tropin zu verwandeln«.

Zur Aufrechterhaltung meiner Tropinarbeiten genügt, meine ich, diese Gegenüberstellung der angeführten Texte.

371. A. Eibner und H. Merkel: Ueber ein Isomeres des Chinophtalons.

[Vorläufige Mittheilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule München].

(Eingegangen am 10. Juni 1902.)

Vor einiger Zeit berichtete der Eine von uns¹⁾ über eine bei der Condensation von Phtalsäureanhydrid mit Chinaldin erhaltene, von dem bekannten Chinophtalon von Jacobsen und Reimer (Schmp. 234^o) verschiedene Substanz. Im Folgenden theilen wir das vorläufige Resultat der inzwischen fortgeführten Untersuchung derselben kurz mit.

Darstellung. Man schmilzt ein Gemenge gleicher Mol.-Gew. Phtalsäureanhydrid und Chinaldin von Kahlbaum (Sdp. 247^o) auf freier Flamme langsam zusammen und erhitzt die erhaltene goldgelbe Flüssigkeit vorsichtig, bis sie gerade gelbroth geworden ist, was bei 160^o erfolgt. Es wird hierbei der thatsächlich stattfindende Wasserantritt noch nicht wahrgenommen. Die erhaltene Schmelze krystallisirt meist nicht beim Erkalten, wohl aber bei kräftigem Anrühren mit einer nicht zu grossen Menge Alkohol. Man erhält so eine reichliche Ausscheidung feiner, hellgelber Nadeln, deren Untersuchung im Gange ist, und welche nach kurzer Zeit unter Volumverminderung in ein sandiges, gold- oder orange-gelbes Pulver übergehen. Diese letztere neue Substanz ist leicht in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol löslich und fast unlöslich in Petroläther. Sie wird grosskrystallinisch erhalten, wenn man die Lösung in Chloroform bis zur Trübung mit Alkohol versetzt. Schmp. 186^o.

0.3078 g Sbst.: 0.8925 g CO₂, 0.1161 g H₂O. — 0.3225 g Sbst.: 0.9338 g CO₂, 0.1242 g H₂O. — 0.20775 g Sbst.: 10.2 ccm N (20^o, 714 mm). — 0.1800 g Sbst.: 9.2 ccm N (23^o, 714 mm). — 0.2293 g Sbst.: 11.1 ccm N (18^o, 709 mm).

C₁₈H₁₁O₂N. Ber. C 79.12, H 4.02, N 5.12.
Gef. » 79.07, 78.97, » 4.19, 4.26, » 5.29, 5.43, 5.45.

¹⁾ Diese Berichte 34, 2311 [1901].

Diese Verbindung ist also isomer mit dem bekannten Chinophtalon vom Schmp. 234°. Sie krystallisirt aus Alkohol in grossen orangegelben Tafeln von rhombenförmigem Umriss, die nach Messungen des Hrn. Dr. Riss, Assistenten am mineralogischen Institute der Akad. d. Wiss., dem monoklinen Systeme angehören. Aus Chloroform und Benzol erhält man zunächst trichitenförmige, schwefelgelbe, stark pleochroitische Krystalle, welche chemisch identisch mit der in Tafeln krystallisirenden Modification sind und innerhalb des Lösungsmittels langsam in erstere übergehen. Es liegt hier wahrscheinlich Dimorphismus bezw. Enantiotropie vor. Die weitere Untersuchung hierüber übernahm, mit Genehmigung des Hrn. Prof. von Groth, Hr. Assistent Gossner, und wird s. Z. a. a. O. hierüber berichtet werden.

Die Ausbeuten an dem neuen Körper sind unbefriedigend¹⁾ (10—12 pCt.). Die Filtrate enthalten grosse Mengen unveränderten Chinaldins. Trotzdem vermindert sich die Ausbeute beim Erhitzen über 160°. Gegen 190° hat sich schon Chinophtalon gebildet. Aenderung des Verhältnisses der Ausgangsmaterialien (1 Mol. Chinaldin : 1½ Mol. Phtalsäureanhydrid) giebt keine besseren Resultate. Die Bildung der neuen Substanz hängt also hauptsächlich von der Temperatur ab. Um die untere Grenze derselben zu ermitteln, wurden gleiche Mol.-Gew. der Ausgangsmaterialien auf dem Wasserbade erhitzt. Nach 2—2½ Stunden wurden stets hellgelbe Schmelzen erhalten, die, auf angegebene Art verarbeitet, die Verbindung vom Schmp. 187° in einer Ausbeute von ca. 20 pCt. lieferten.

Phtalsäureanhydrid und Chinaldin reagiren also schon bei 100° unter Wasserabspaltung auf einander.

Reactionen. Das Isomere des Chinophtalons löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe als Salz und wird durch einstündiges Erwärmen im Wasserbade mit der Säure nicht isomerisirt. Beim Eingiessen der Lösung in Wasser scheidet sich ein fleischfarbiger Niederschlag ab, der nach dem Auswaschen mit Ammoniak gelb wird und also noch Schwefelsäure einschliesst. Durch Umkrystallisiren aus Chloroform-Alkohol erhält man das Isomere unverändert zurück (Schmp. 187°). Gegen concentrirte Salzsäure verhält es sich analog. Es besitzt also eine beträchtliche Beständigkeit und ist basischer als Chinophtalon, dessen Salze mit Wasser vollständig dissociiren.

Uebergänge in Chinophtalon. 1. Bei dreistündigem Erhitzen über den Schmelzpunkt des Chinophtalons (240—250°) geht das Isomere unter theilweiser Zersetzung (Sublimat von Phtalsäureanhydrid) in Ersteres über. Ausbeute ca. 2/3 des Ausgangsmaterials. 2. Während Chinophtalon beim Erhitzen mit Benzaldehyd ohne Con-

¹⁾ Bisher konnte er nur aus reinstem Chinaldin erhalten werden.

densationsmittel unverändert bleibt, lagert sich das Isomere durch einstündiges Kochen mit demselben glatt in Ersteres um. 3) In rauchender Schwefelsäure löst sich die Substanz vom Schmp. 187° nicht wie Chinophtalon mit violetter, sondern mit rothgelber Farbe; beim Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Lösung, sowie die des Chinophtalons unter gleichen Umständen, dunkelgelbroth. Ausfärbungen mit dem hieraus erhaltenen Natriumsalz besitzen dieselbe Farbe und Tönung wie die mit Chinolingelb »wasserlöslich« erhaltenen, sodass auf eine Umwandlung in dieses geschlossen werden darf. Eines Ueberganges des neuen Isomeren in Chinophtalon über die Alkaliverbindungen wird später Erwähnung gethan werden.

Die Verbindung vom Schmp. 187° ist also das labile von beiden Isomeren; dies geht auch hervor aus den folgenden

Zersetzungen des Isomeren des Chinophtalons.

1. Mit *alkoholischem Ammoniak* liefert das Chinophtalon nach Eibner und Lange¹⁾ beim Erhitzen auf 200° das α -Chinophtalin, in welchem ein Ketosauerstoff durch die Iminogruppe ersetzt ist. Das Isomere dagegen wird schon durch einstündiges Einschliessen mit alkoholischem Ammoniak bei 100° zerlegt. Beim Erkalten scheiden sich farblose, cubische Krystalle vom Schmp. 220° ab.

0.0945 g Sbst.: 14.6 ccm N (19°, 712 mm). — 0.2149 g Sbst.: 32.2 ccm N (20°, 722 mm). — 0.1966 g Sbst.: 30.1 ccm N (18°, 725 mm).

$C_8H_8O_2N_2$. Ber. N 17.07. Gef. N 16.77, 16.4, 16.98.

Beim Destilliren zersetzt sich diese Substanz unter Bildung von Phtalimid (Schmp. 238°) und Ammoniak. Sie ist also Phtalamid²⁾. Im Filtrate befinden sich grosse Mengen von Chinaldin (Pikrat Schmp. 192°).

2. Mit *Anilin* reagirt Chinophtalon beim Kochen ohne Condensationsmittel gar nicht, bei Zusatz von Chlorzink oder Aluminiumchlorid jedoch bildet sich Anilchinophtalon³⁾ (orangerothe Blättchen), in welchem Ketosauerstoff durch den Anilrest ersetzt ist. Der bei 187° schmelzende Körper dagegen wird schon durch kurzes Erhitzen mit Anilin zerlegt. Kocht man dieses grösstentheils weg und setzt dann Alkohol zu, so fallen fast farblose, breite Lamellen nieder, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol und etwas Anilin farblos werden. Schmp. 207°.

0.2321 g Sbst.: 13.1 ccm N (19°, 728 mm).

$C_{14}H_9O_2N$. Ber. N 6.57. Gef. N 6.21.

Es war also Phtalanil entstanden. Im Filtrate befinden sich grosse Mengen Chinaldin (Pikrat, Schmp. 192°).

¹⁾ Ann. d. Chem. 315, 348 [1901].

²⁾ Vergl. Aschan, diese Berichte 19, 1399 [1886].

³⁾ Bülow, Ann. d. Chem. 236, 188 [1886].

3. Mit *Phenylhydrazin* lieferte Chinophtalon ein noch nicht näher untersuchtes, in purpurrothen Blättchen krystallisirendes Derivat; das Isomere zersetzt sich schon bei kurzem Kochen mit der Base. Durch Anreiben der Schmelze mit Alkohol erhält man eine farblose Substanz, die, aus Aceton umkrystallisirt, mikroskopische Nadeln vom Schmp. 178—179° bildet, Stickstoff enthält, mit Resorcin verschmolzen Fluorescein liefert und beim Kochen mit Alkali Phenylhydrazin abspaltet.

0.1342 g Sbst.: 15.5 ccm N (19°, 715 mm).

$C_{14}H_{10}O_2N_2$. Ber. N 11.76. Gef. N 11.62.

Die Verbindung ist demnach Phtalylphenylhydrazin oder Anilinophtalimid¹⁾. Im Filtrate findet sich viel Chinaldin.

4. Mit *Hydroxylamin* konnte s. Zt. ein Oxim des Chinophtalons nicht erhalten werden; das Isomere wird bei einstündigem Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge fast vollständig zerlegt. Neben grossen Mengen Chinaldin, erhält man eine sehr geringe Menge rother Flocken; aus Chloroform-Alkohol Nadeln von der Farbe der Chromsäure, die z. Th. unzersetzt sublimiren und mit Natronkalk Chinaldin und Ammoniak geben, also wahrscheinlich ein Hydroxylaminderivat darstellen.

5. *Brom* liefert, wie Eibner und Merkel²⁾ fanden, mit Chinophtalon in Chloroform- und in Eisessig-Lösung orangegelbes, krystallisirtes, tribromwasserstoffsäures Monobromchinophtalon, also einen Körper, der zugleich Substitutionsproduct und Perbromid ist. Das Isomere bildet in Chloroform gelöst ein in lachsfarbigem, seideglänzenden Nadeln krystallisirendes Bromderivat, welches nur 2 Atome Brom enthält. (Schmp. undeutlich gegen 200°.)

0.2228 g Sbst.: 0.1974 g AgBr. — 0.2220 g Sbst.: 0.1920 g AgBr.

$C_{15}H_{11}O_2NBr_2$. Ber. Br 37.1. Gef. Br 37.7, 36.8.

Dieses Bromderivat ist kein Perbromid; es ist luftbeständig, verändert sich beim Kochen mit Alkohol und Wasser nicht und ist schwer löslich in Chloroform. Mit Ammoniak wird es weiss und entbromt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Verbindung vom Schmp. 187° zurück. Aehnlich wirkt Soda. Kocht man das Bromproduct mit Anilin, so erhält man Phtalanil.

Das Isomere des Chinophtalons verhält sich in Bezug auf die chemischen Reactionen so verschieden von diesem, dass an Stereoisomerie zwischen beiden nicht gedacht werden kann. Polymerie ist wegen des niedrigen Schmelzpunktes des Isomeren ausgeschlossen.

¹⁾ Vergl. Pellizzari, Gazz. chim. ital. 16, 203; Just, diese Berichte 19, 1200 [1886]; Hötte, Journ. für prakt. Chem. [2], 35, 268 [1887].

²⁾ Diese Berichte 35, 1656 [1902].

Beide Verbindungen sind daher structurisomer. Erwähnenswerth scheint noch, dass die Einwirkungen von Ammoniak, Anilin und Phenylhydrazin auf das Isomere des Chinophtalons sich nur durch Verdrängung des Chinaldinrestes ohne Wasserabspaltung zu vollziehen scheinen. Thatsächlich wurde bei der Reaction mit über Pottasche destillirtem, also wasserfreiem, Anilin Wasserabspaltung nicht beobachtet. — Vor Aufstellung einer Formel für das Isomere des Chinophtalons sollen noch einige Reactionen beider Verbindungen studirt werden; es mag jedoch schon jetzt darauf hingewiesen werden, dass es erst in Folge dieses Fundes leicht sein wird, endgültig zu entscheiden, ob dem Chinophtalon die Phtalid- oder die Indandion-Formel zukommt.

Die Thatsache, dass das »Isochinophtalon« sich bei höherer Temperatur in Chinophtalon umlagert, ist wohl Ursache, dass es bisher nicht gefunden wurde. Doch scheint das bekannte, reinste Chinophtalon vom Schmp. 234° mit dem Isomeren verunreinigt zu sein. Wie wir fanden, erhöht sich nämlich der Schmp. des Ersteren durch Kochen desselben mit Anilin, oder durch Umwandlung in die rothen Alkaliverbindungen, über welche in Kurzem berichtet werden wird, und Regenerirung aus denselben auf 239—240°. Es sind dies Operationen, welche das Isomere zerstören bzw. umwandeln.

Anm.: Auch aus *p*-Toluchinaldin und Phtalsäureanhydrid erhält man unter geeigneten Bedingungen ein von dem bekannten *p*-Toluchinophtalon¹⁾ verschiedenes, in Rhomben krystallisirendes Anhydroproduct, das beim Kochen mit Anilin ebenfalls Phtalanil liefert. Weitere Untersuchungen über die isomeren Phtalone sind vorbehalten.

372. C. Liebermann: Ueber Beizenfarbstoffe der Bittermandelölgrün- und der Rosamin-Gruppe.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In dem Bestreben²⁾, die wichtigeren, auf oxydische Beizen nicht färbenden Farbstoffgruppen durch geeignete Einführung von Hydroxylen in beizenfärbende Verbindungen der gleichen Klasse zu verwandeln, schien mir der Versuch angezeigt, den Benzaldehyd in der Bittermandelölgrün-Darstellung durch den Protocatechualdehyd mit seinen zwei orthoständigen Hydroxylen zu ersetzen. Dieser Aldehyd,

¹⁾ Vergl. auch A. Eibner und Simon, diese Berichte 34, 2303 [1901].

²⁾ Siehe auch meine Abhandlungen über Dioxy-Fluoresceine und -Eosine, diese Berichte 34, 2299 [1901] und 35, 1782 [1902].