

### 299. Hermann von Huber: Ueber Pyrophtalon und seine Derivate.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 6. Mai 1903.)

E. Jacobsen<sup>1)</sup> und C. L. Reimer hatten durch Condensation von Steinkohlentheer-Rohpicolin bezw. Chinaldin mit Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von wasserfreiem Chlorzink zwei analoge Körper erhalten, welchen sie die Bezeichnung Pyrophtalon bezw. Chinolingelb (Chinophtalon) gaben. Beide Reactionsproducte besitzen Farbstoffcharakter; sie färben Wolle und Seide gelb, jedoch steht in dieser Beziehung das Pyrophtalon weit hinter dem Chinolingelb zurück, das wegen seiner Färbekraft und Lichtechtheit in der Farbentechnik viel verwendet wird.

Bei der Darstellung dieser beiden, durch mehrere Patente<sup>2)</sup> geschützten Farbstoffe gingen Jacobsen und Reimer anfangs von der Annahme aus, dass Pyridin und Chinolin selbst mit Phtalsäureanhydrid in Reaction treten, und die Bildung der betreffenden Phtalone bewirken. Durch eingehende Untersuchungen kamen sie aber schliesslich zu dem Resultate, dass die neuen Körper nur durch Verunreinigung<sup>3)</sup> der Muttersubstanzen durch Picolin bezw. Chinaldin gewonnen werden konnten. Vollständig reines, künstlich hergestelltes Pyridin und Chinolin werden dagegen von Phtalsäureanhydrid garnicht angegriffen.

Hinsichtlich der Constitution der beiden Condensationsproducte hatten Jacobsen und Reimer, in Folge ihrer ersten Annahme, anfänglich ebenfalls einen unrichtigen Schluss gezogen. Sie hielten es nämlich für wahrscheinlich, dass z. B. das Chinolingelb ein Chinaldin<sup>4)</sup> sei, in welchem zwei Wasserstoffatome des Pyridinkerns durch Phtalyl ersetzt sind, weil es damals schien, als ob reines Pyridin mit Phtalsäureanhydrid einen analogen Körper liefere. Nachdem sich diese Voraussetzung als irrig erwiesen hatte, gelangten sie zu der Anschauung,<sup>5)</sup> dass zwei Wasserstoffatome der Methylgruppe substituirt werden, wofür das Verhalten der Phtalone gegen Oxydationsmittel sprach.

Nach dieser Auffassung kamen zwei isomere Formeln in Betracht — eine symmetrische und eine asymmetrische —, je nachdem der Lac-

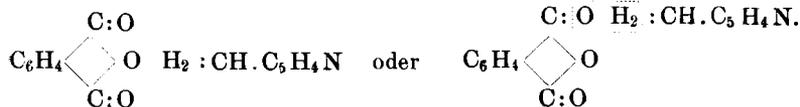
<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 1082, 2603 [1883].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 15, 2646 [1882] und 16, 1892, 2541, 2942 [1883].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 16, 2602 [1883].    <sup>4)</sup> *ibid.* 1085.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 16, 2605 [1883].

ton- oder ein Carbonyl-Sauerstoff mit dem Picolin bezw. Chinaldin reagirt hatte, z. B. für das Pyrophtalon:



Die erstere, von Jacobsen analog auch für das Chinophtalon aufgestellte Formel findet sich meist in älteren Lehrbüchern; in neuerer Zeit wurde dagegen, wenn auch ohne strenge Beweise, die Letztere für die richtigere gehalten.

Um nun die Constitution des aus Chinaldin erhaltenen Phtalons aufzuklären, unternahmen A. Eibner und O. Lange<sup>1)</sup> ausführliche Untersuchungen, welche sie zu dem Schlusse führten, dass die asymmetrische Formel als die allein richtige anzusehen sei. Zu demselben Ergebnisse kamen A. Eibner und E. Simon<sup>2)</sup> bei einer Arbeit über das *p*-Toluchinophtalon.

Dadurch wurde die Frage der Constitution des Chinophtalons und seiner Homologen zu Gunsten der asymmetrischen Formel als gelöst betrachtet, bis am 10. Juni vorigen Jahres von A. Eibner und H. Merkel<sup>3)</sup> eine kurze Abhandlung über ein Isomeres des Chinophtalons erschien, welches — wenn auch von den Autoren noch keine Aufstellung einer Formel erfolgt ist — doch wohl nur die symmetrische Zusammensetzung besitzen dürfte.

Es war daher von grossem Interesse, das bisher nicht weiter untersuchte Pyrophtalon von Jacobsen und Reimer genauer auf seine Constitution zu prüfen, welcher Aufgabe ich mich auf Veranlassung von Hrn. Geheimrath Ladenburg unterzog.

## Experimenteller Theil.

### I. Die beiden Pyrophtalone.

#### Darstellung des Pyrophtalons.

A) Das Pyrophtalon wurde anfänglich nach dem von Jacobsen und Reimer<sup>4)</sup> angegebenen Verfahren gewonnen, mit dem einzigen Unterschiede, dass an Stelle des von ihnen verwendeten, zwischen 133<sup>0</sup> und 140<sup>0</sup> siedenden Roh-Picolins, durch fractionirte Destillation gereinigtes, zwischen 128<sup>0</sup> und 132<sup>0</sup> übergehendes  $\alpha$ -Picolin benützt wurde. Diesem Umstande dürfte es auch zuzuschreiben sein, dass ich nicht als Nebenproduct einen von den beiden Forschern beobachteten, aber nicht weiter untersuchten Körper von dem gleichen Molekulargewicht

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 315, 303—356.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 2303 [1901].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 2297 [1902].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 16, 2603 [1883].

wie das Pyrophtalon erhielt. Sie wurden dadurch zu der Annahme verleitet, dass zwei verschiedene Picoline in Reaction getreten seien, und dass das  $\gamma$ -Homologe mit jenem der  $\alpha$ -Reihe die Fähigkeit theile, mit Carbonylverbindungen Condensationsproducte zu liefern — eine Annahme, für welche sie bisher keinen experimentellen Beweis erbracht haben. Höchst wahrscheinlich ist die Entstehung dieser Nebenverbindung durch die Anwesenheit eines Lutidins im Rohpicolin bedingt. Das Pyrophtalon wurde aus Alkohol in gelben Blättchen erhalten, welche bei  $260^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen.

$C_{14}H_9NO_2$ . Ber. C 75.33, H 4.04.  
Gef. » 74.89, » 4.21.

B) Da die Ausbeute an Pyrophtalon bei diesem Verfahren keine zufriedenstellende war, wurde ein anderer Weg zur Darstellung desselben eingeschlagen. Das Arbeiten mit Bombenröhren konnte nach Mittheilung des Hrn. Collegen R. Gaebelé vermieden werden, das Phtalon liess sich durch mehrstündiges Erhitzen molekularer Mengen der Ausgangsmaterialien mit wenig Chlorzink auf dem Oelbade am Rückflusskühler bei  $200^{\circ}$  in geradezu glänzender Ausbeute gewinnen. Schmp.  $260^{\circ}$ .

$C_{14}H_9NO_2$ . Ber. C 75.33, H 4.04.  
Gef. » 75.37, » 4.28.

#### Reduction des Pyrophtalons.

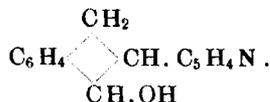
Die Reduction des Pyrophtalons gelang durch Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig. Nach fünfständigem Erhitzen hatte die anfangs dunkelbraune Lösung eine hellgelbe Färbung angenommen; es wurde rasch von dem Zinkschwamm abfiltrirt und Wasser zugegeben, um das Ausfallen von essigsaurem Zink zu verhindern; hierbei entstand sofort eine prachtvolle, tiefblaue Fluorescenz. Die noch vorhandene Essigsäure wurde mit kohlensaurem Kalium abgestumpft, wobei sich das Reductionsproduct in dunkelgrünen Tropfen abschied, welche mit Aether aufgenommen wurden. Nach dem Trocknen und Abdestilliren des Aethers blieb ein dunkelgelbes Oel zurück, welches im Vacuum bei 10 mm Druck zwischen  $140^{\circ}$  und  $160^{\circ}$  zum grössten Theil destillirte. Dasselbe konnte auch nach wochenlangem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure nicht krystallisirt erhalten werden; ebenso blieben die Versuche, einen einheitlichen Siedepunkt zu erzielen, erfolglos.

$C_{14}H_{13}NO$ . Ber. C 79.62, H 6.16.  
Gef. » 84.94, » 6.92.

$C_{14}H_{13}N$ . Ber. C 86.15, H 6.67.  
Gef. » 84.49, » 6.88.

Die Feststellung der Constitution der reducirten Base gelang durch die Bestimmung zahlreicher, gut charakterisirter Salze. Nach deren

Analysen ist das reducirte Pyrophtalon sehr wahrscheinlich ein secundärer Alkohol von der Formel:



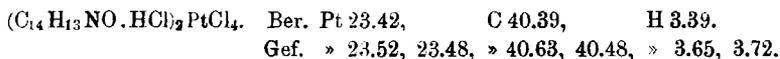
Es ist mithin merkwürdiger Weise nur eine Carbonylgruppe gänzlich reducirt worden, während nach der Theorie die Bildung eines vollständig reducirten Körpers oder eines zweiwerthigen Alkohols zu erwarten war.

Das salzsaure Salz krystallisirt in kleinen, weissen Nadeln, Schmp. 72°. Es ist in Wasser und Alkohol schwer löslich, in Aether unlöslich.



Das salpetersaure Salz. Lange, spiessige, farblose Nadeln, in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich. Schmp. 135°.

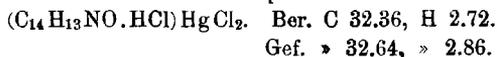
Das Platindoppelsalz bildet feine, braungelbe Nadeln, welche bei 175° unter Zersetzung schmelzen; es ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether unlöslich.



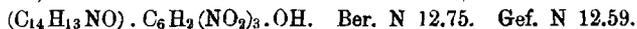
Das Golddoppelsalz. Hellgelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 146—147°, in Wasser und Aether unlöslich, löslich beim Erwärmen in Alkohol.



Das Quecksilberdoppelsalz krystallisirt in schneeweissen Nadeln, welche in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol nur bei starkem Kochen löslich sind. Schmp. 172°.

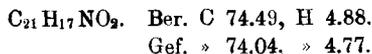


Das Pikrat. Schöne, goldgelbe Nadeln, Schmp. 126°, unlöslich in Aether, in Wasser und Alkohol leicht löslich.



Das Jodmethylat. Glänzende, dunkelrothe Nadelchen vom Schmp. 130°, in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol löslich, zersetzt sich rasch an der Luft.

Das Benzoat. Als Alkohol ist das reducirte Phtalon durch den Benzoyl ester charakterisirt. Derselbe wurde durch Lösen der reducirten Base in Chloroform und Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge erhalten. Aus Aether krystallisirt er in schneeweissen, kleinen Nadeln, welche bei 36—37° schmelzen.



Versuch zur Darstellung der Ketosäure des Pyrophtalons.

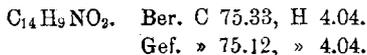
Das Kaliumsalz. Durch Lösen des Pyrophtalons in Alkohol und mehrstündiges Erwärmen mit der berechneten Menge Aetzkali auf dem Wasserbade am Rückflusskühler lässt sich das Kaliumsalz darstellen. Durch Umkrystallisiren des feuerrothen Reactionsproductes aus Alkohol konnten kurze, rothe Nadeln gewonnen werden, welche sich jedoch von überschüssigem Alkali nicht vollständig befreien liessen. Die Analyse ergab dabei für Kohlenstoff und Wasserstoff viel zu niedrige Resultate. Die gleiche Erfahrung machten Eibner und Lange<sup>1)</sup> bei der analogen Reaction des Chinophtalons.

Um die Ketosäure zu erhalten, wurde das Kaliumsalz durch Kochen mit verdünnter Salzsäure gelöst; beim langsamen Erkalten fielen die goldgelben Blättchen des Pyrophtalons aus, vom Schmp. 260°. Wiederholte Versuche blieben gleichfalls erfolglos.

#### Darstellung des Isopyrophtalons.

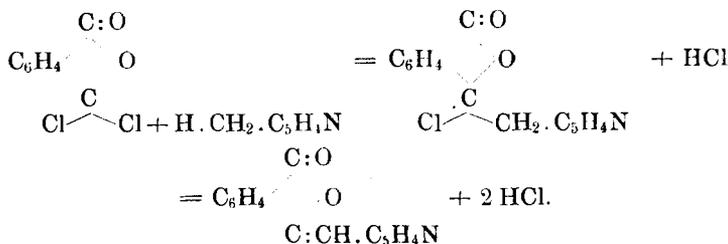
Um die Constitution des Pyrophtalons aufzuklären, wurden mehrere Versuche ausgeführt, von denen zwei auf verschiedenem Wege zu einem Isomeren des von Jacobsen und Reimer zuerst erhaltenen Körpers führten. Dieses Isopyrophtalon schmilzt erst bei 280°, besitzt denselben Farbstoffcharakter wie das früher entdeckte Phtalon und entspricht demselben auch in den Löslichkeitsverhältnissen. Es ist ein nur sehr schwach basischer Körper, der mit Säuren keine Salze giebt, sich also auch in diesem Punkte dem Jacobsen'schen Phtalon analog verhält. Durch Bildung anderer Derivate jedoch unterscheidet es sich wesentlich von demselben.

A) Im einen Falle wurde das Isomere durch 5-stündiges Erhitzen von 20 g frisch destillirtem  $\alpha$ -Picolin mit 15 g Phtalsäureanhydrid und wenig Chlorzink im zugeschmolzenen Rohre auf 230° erhalten. Nach dem Erkalten war das ganze Rohr mit grossen, dunkeln, blattförmigen Krystallen gefüllt, welche durch Kochen mit Salzsäure von überschüssigem  $\alpha$ -Picolin befreit und nach wiederholtem Waschen mit heissem Wasser aus Eisessig und Alkohol umkrystallisirt wurden. Es resultirten grosse, orangegelbe Blätter vom Schmp. 280°, welche sich in Alkohol viel leichter lösten als das Pyrophtalon. Mit concentrirter Salzsäure entsteht ein rother Niederschlag, mit concentrirter Schwefelsäure eine dunkelrothe Färbung.



<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 315, 337.

B) Im zweiten Falle wurde das Isopyrophtalon durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf  $\alpha$ -Picolin in trockener, benzolischer Lösung erhalten. Dadurch dürfte zugleich die Frage über seine Constitution als gelöst zu betrachten sein, denn das Phtalylchlorid ist dasjenige Derivat der Phtalsäure, dessen asymmetrische Zusammensetzung nach den Arbeiten von Baeyer<sup>1)</sup>, Vongerichten<sup>2)</sup>, Kuhara<sup>3)</sup>, Gräbe<sup>4)</sup> und V. Meyer<sup>5)</sup> am sichersten feststeht. Eibner und Lange<sup>6)</sup> gelang es bei ihren Untersuchungen über die Constitution des Chinophtalons, aus Phtalylchlorid und Chinaldin einen aldolartigen Körper darzustellen, welcher beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Chinophtalon überging. Bei meinen Versuchen wurde sowohl das Isopyrophtalon direct erhalten, als auch eine Zwischenverbindung isolirt, deren salzsaures Salz analysirt werden konnte. Man kann sich die Umsetzung vielleicht in folgender Weise denken:



Die chlorhaltige Zwischenverbindung fiel bei der Behandlung der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Aetzkali stets ölig aus.

Das salzsaure Salz dagegen bildet schöne, blassgelbe Blättchen, welche bei 196° schmelzen, in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich sind.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ . Ber. C 56.75, H 3.71.

Gef. » 56.64, 56.83, » 3.63, 3.73.

Das Platin- und Golddoppel-Salz fielen in feinen, gelben Nadeln aus, welche sich beim Trocknen im Exsiccator zersetzten. Die Metallanalysen ergaben zu niedrige Resultate. Das Isopyrophtalon selbst wurde durch 5-stündiges Erwärmen von 20 g Phtalylchlorid mit dem 3-fachen Molekular-Gewichte an  $\alpha$ -Picolin — durch die entstehende Salzsäure wird viel  $\alpha$ -Picolin der Reaction entzogen — in benzolischer, sorgfältig getrockneter Lösung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler dargestellt. Bei Zugabe von Phtalyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 10, 123 [1877] und 12, 642 [1879].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 13, 642 [1880].

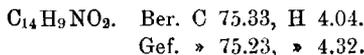
<sup>3)</sup> Diese Berichte 14, 1286 [1881].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 16, 868 [1883].

<sup>5)</sup> Diese Berichte 17, 817 [1884].

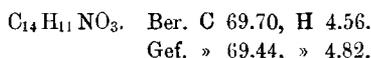
<sup>6)</sup> Ann. d. Chem. 315, 320.

chlorid trat sofort eine prächtige Rothfärbung ein. Nach dem Verdunsten des Benzols wurde der krystallinische Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt und lieferte die bereits beschriebenen, orangegelben Blätter vom Schmp. 280°. Trotz zahlreicher Versuche gelang es nicht, die beiden Isomeren in einander überzuführen.

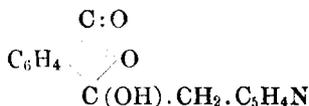


Nebenverbindung bei der Darstellung der beiden Phtalone.

Bei der Gewinnung des Pyrophtalons sowohl, wie auch bei jener seines Isomeren durch Condensation im Rohre wurde die Bildung eines nur in minimalen Mengen entstehenden, aldolartigen Körpers beobachtet, dessen Zusammensetzung durch die Analyse des bei der Darstellung des Isopyrophtalons erhaltenen Nebenproductes festgestellt wurde. Diese Verbindung ist in heissem Wasser spielend leicht löslich, und kann daher durch Kochen mit Wasser scharf von dem darin unlöslichen Isopyrophtalon getrennt werden. Im Gegensatz zu den beiden Phtalonen löst sie sich sehr leicht in Alkohol und wird durch Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel in gelben Blättchen vom Schmp. 180° erhalten.



Dieser Körper enthält 1 Mol. Wasser mehr als das zugehörige Phtalon, welches jedoch durch Trocknen und Stehenlassen im Exsiccator über Schwefelsäure nicht entfernt werden konnte. An Stelle von Krystallwasser scheint sich mithin ein Hydrat gebildet zu haben, welches wohl eine analoge Constitution besitzt wie die bekannten Alkine von Ladenburg, vielleicht:



Bei der Gewinnung des Chinophtalons hatten Eibner<sup>1)</sup> und Lange einen analogen Körper isolirt.

#### Reduction des Isopyrophtalons.

Durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig wurde wie beim Pyrophtalon, so auch bei seinem Isomeren ein Alkohol erhalten, welcher nach der asymmetrischen Zusammensetzung des Isopyrophtalons wohl nur als primärer Alkohol zu betrachten sein dürfte. Auf dem Umwege über das Quecksilbersalz konnte das erhaltene, gelbe

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 315, 322.

Oel, welches einen frischen Schnittbohnen ähnlichen, intensiven Geruch besitzt, gereinigt werden.

$C_{14}H_{13}NO$ . Ber. C 79.62, H 6.16.  
Gef. » 79.29, » 6.37.

Von einer Destillation im Vacuum wurde wegen der geringen Ausbeute abgesehen; in Wasser ist die reducirte Base unlöslich, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich. Sie liefert mit verdünnten Säuren schön krystallinische Salze, welche durch Schmelzpunkt sowie durch Aussehen von denen des reducirten Pyrophtalons verschieden sind und durch ihre Analysenresultate die für den primären Alkohol angenommene Constitution bestätigen.

Das salzsaure Salz fällt in gelben Flocken aus, welche sich rasch zersetzen.

Das Platindoppelsalz dagegen ist beständig, und bildet braune Nadelchen vom Schmp.  $188^{\circ}$ , welche sich in Aether und Wasser schwer lösen.

$(C_{14}H_{13}NO.HCl)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 23.42. Gef. Pt 23.73.

Das Golddoppelsalz krystallisirt in goldgelben Blättern, welche bei  $140^{\circ}$  schmelzen; es ist in Alkohol löslich, in Wasser und Aether unlöslich.

$(C_{14}H_{13}NO.HCl)AuCl_3$ . Ber. Au 37.39. Gef. Au 37.33.

Das Quecksilberdoppelsalz. Lange, schneeweisse Nadeln, Schmp.  $167^{\circ}$ , in Wasser und Alkohol schwer löslich, in Aether unlöslich.

$(C_{14}H_{13}NO.HCl)HgCl_2$ . Ber. C 32.36, H 2.72.  
Gef. » 32.46, » 2.51.

Das Pikrat schmilzt bei  $134^{\circ}$ . Gelbe Blättchen, in Alkohol löslich, in Wasser schwer, in Aether unlöslich.

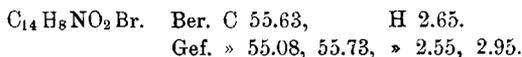
$(C_{14}H_{13}NO).C_6H_2(NO_2)_3.OH$ . Ber. C 54.50, H 3.63.  
Gef. » 54.38, » 4.10.

#### Bromirung des Isopyrophtalons.

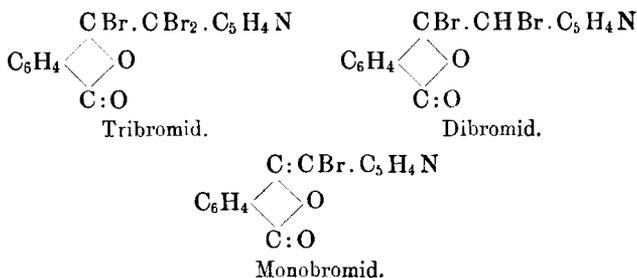
A) In Chloroformlösung des Phtalons fällt durch Zugeben von Brom ein rothbrauner Niederschlag aus, welcher beim Trocknen ziegelroth wird und Brom abgibt. Aus diesem Grunde wurden bei der Berechnung der Analyse für das theoretisch mögliche Tribromid zu geringe Werthe für Brom erhalten. Die Bildung eines Dibromides konnte nicht beobachtet werden.

B) Bei dem Bromiren in Eisessiglösung resultirte zunächst ebenfalls das ziegelrothe, labile Tribromid, Schmp.  $285^{\circ}$ . Durch Eingiessen seines hellgelb gefärbten Filtrates in Eiswasser konnte jedoch ausser diesem Additions- ein Substitutions-Product gewonnen werden,

welches beständig ist und in prächtig glitzernden, hellgelben Blättchen vom Schmp. 153° krystallisirt. Dieses Monobromderivat wurde auch durch rasches Umkrystallisiren des labilen Tribromides aus Alkohol-Chloroform erhalten.



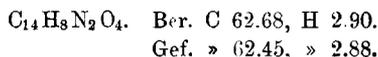
In Schwefelkohlenstofflösung konnte wegen der Unlöslichkeit des Phtalons nicht gearbeitet werden. Theoretisch möglich waren drei Bromide von der Form:



#### Nitrirung des Isopyrophtalons.

A) Durch Einwirkung von Stickstoffdioxyd aus salpetersaurem Blei auf Isopyrophtalon in Eisessiglösung wurde ein Additionsproduct, ein Dinitrokörper, welcher in weissen, an der Luft zerfliesslichen Nadeln krystallisirt, dargestellt.

B) Das stabilere Substitutionsproduct konnte durch Einleiten des aus arseniger und Salpeter-Säure erhaltenen Gasgemisches in die essigsäure Lösung des Isopyrophtalons gewonnen werden. Dieses Mononitroderivat bildet schöne, weisse Nadelchen vom Schmp. 199°, welche sich in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nur schwer lösen.

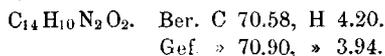


#### Darstellung eines Oxims, Phenylhydrazons und Anilids des Iso-Pyrophtalons.

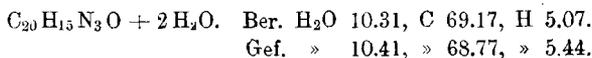
Durch die Gewinnung des Iso-Pyrophtalons aus Phtalylchlorid und  $\alpha$ -Picolin war seine Constitution als eine asymmetrische festgestellt und gleichzeitig der indirecte Beweis für die symmetrische Zusammensetzung des Pyrophtalons geliefert worden. Die soeben beschriebenen Versuche bestätigten die Richtigkeit dieser Annahme. Tiefgehende Unterschiede konnten aber erst durch das entgegengesetzte Verhalten der beiden Phtalone gegen Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Anilin erzielt werden. Während sich das Pyrophtalon den beiden

ersten Reagentien gegenüber unwirksam verhielt, zersetzte es sich bei der Condensation mit Anilin, sowohl beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre, als auch beim gelinden Erwärmen im Kölbchen mit Steigrohr. Es bildete sich Phtalanil vom Schmp. 207°, in analoger Weise wie bei dem Isomeren des Chinophtalons von Eibner<sup>1)</sup> und Merkel. Mit Isopyrophtalon dagegen wurde sowohl ein Oxim, als auch ein Phenylhydrazon und Anilderivat erhalten.

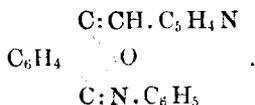
1. Das Oxim wurde durch mehrstündiges Erwärmen der alkoholischen Lösung molekularer Mengen von salzsaurem Hydroxylamin, Isopyrophtalon und Aetzkali am Rückflusskühler über kleiner Flamme, und durch Ausspritzen mit kaltem Wasser in prächtigen gelben Blättchen vom Schmp. 240° dargestellt. Es ist in Alkohol leicht löslich, in Aether und Wasser unlöslich.



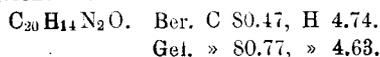
2. Das Phenylhydrazon fiel ebenfalls erst nach dem Erwärmen der essigsauen Lösung des isomeren Phtalons mit Phenylhydrazin und Eingiessen derselben in kaltes Wasser in hellbraunen Blättern aus, welche bei 123° zusammensinterten und bei 127° schmolzen. In heissem Wasser ist es leicht, in Alkohol schwer löslich, in Aether vollkommen unlöslich; es krystallisirt mit zwei Molekülen Krystallwasser.



3. Die Condensation des Isopyrophtalons mit Anilin gelang sowohl beim Erwärmen molekularer Mengen der Ausgangsmaterialien über der freien Flamme in einem Kölbchen mit Steigrohr, als auch durch fünfständiges Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 230°, allein nur bei Gegenwart von wasserfreiem Chlorzink. Das leicht isolirbare, in granatrothen Nadeln krystallisirende Anilderivat schmilzt bei 185°. Durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren wird es leicht in das Isopyrophtalon zurückverwandelt und zeigt auch durch ein derartiges Verhalten den Charakter einer wahren Anilerverbindung, einer complicirten Schiff'schen Base.



In Wasser, Chloroform und Aether ist es unlöslich, in Alkohol beim Erwärmen leicht löslich.



<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2297 [1902].

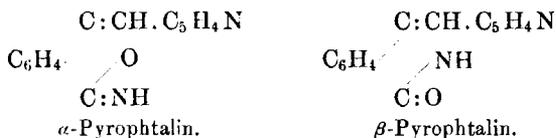
## II. Die beiden Pyrophtaline.

Das Gegenstück zu den beiden isomeren Phtalonen bilden zwei isomere, nach Form, Farbe und Reactionen verschiedene Pyrophtaline, welche durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Isopyrophtalon einerseits und von Phtalimid auf  $\alpha$ -Picolin andererseits dargestellt werden konnten.

Eibner und Lange <sup>1)</sup> haben beim Chinophtalon bezw. Chinaldin ähnliche Körper erhalten und sie auf ihre Constitution geprüft; daher schien es mir von allgemeinerem Interesse zu sein, über die Zusammensetzung der beiden isomeren Imide einige Klarheit zu bekommen.

1.  $\alpha$ -Pyrophtalin aus Isopyrophtalon und Ammoniak.

Diese Verbindung, welche zum Unterschiede von der isomeren als  $\alpha$ -Pyrophtalin bezeichnet werden möge, wurde durch achtstündiges Erhitzen von Isopyrophtalon mit bei 0° gesättigtem, alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre auf 200° in guter Ausbeute erhalten. Nach dem völligen Erkalten hatten sich schon im Rohre prächtige, feuerrothe, lange Nadeln gebildet, welche, gereinigt und aus Alkohol umkrystallisirt, glänzende, feuerrothe Nadelchen vom Schmp. 185° lieferten. In Alkohol, Chloroform, Eisessig und Aether ist das Imid leicht, in Wasser schwer löslich. Mit Säuren werden in Folge der grossen Basicität dieses Imids gut charakterisirte, beständige Salze erhalten, welche sich von denen des isomeren Phtalins durch anderes Aussehen und verschiedenen Schmelzpunkt unterscheiden. Die Bildung eines Oxims und Phenylhydrazons konnte nicht beobachtet werden. Schon durch kurzes Kochen mit verdünnten Säuren erfolgt die Ueberführung in das Isopyrophtalon; die Imidgruppe des  $\alpha$ -Pyrophtalins ist mithin sehr leicht abspaltbar. Aus diesem Grunde erscheint die Annahme gerechtfertigt, dass sich die Imidgruppe in diesem Falle ausserhalb des sehr beständigen Lactonringes befindet.



$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ . Ber. C 75.67, H 4.50.

Gef. » 75.54, » 4.80.

Das salzsaure Salz. Feine, orangefarbige Nadeln, in Aether unlöslich, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich, Schmp. 261° (unscharf).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O.HCl}$ . Ber. C 64.99, H 4.25.

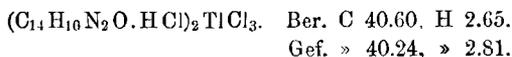
Gef. » 64.64, » 4.26.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 315, 327.

Das Platindoppelsalz. Rothgelbe Nadeln, in Alkohol löslich, in Wasser und Aether unlöslich; es schmilzt bei 222° unter Zersetzung.



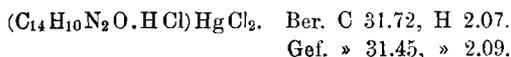
Das Thalliumdoppelsalz fällt auf Zusatz von reinem Thalliumchlorid zur salzsauren Lösung der Base in röthlichen Nadelchen aus; es ist in Alkohol leicht löslich, in Wasser und Aether unlöslich; Schmp. 180°.



Das Golddoppelsalz. Gelbe Nadelchen, Schmp. 195°, die bei 190° zusammensintern, in Alkohol löslich, in Wasser und Aether unlöslich.



Das Quecksilberdoppelsalz. Rothe Nadelchen, in Aether unlöslich, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich, Schmp. 250° unter Zersetzung.



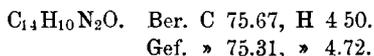
Das Pikrat. Braune Nadeln, in Alkohol löslich, in Wasser und Aether unlöslich, Schmp. 226°, zersetzt sich nach kurzem Stehen im Exsiccator.

## 2. $\beta$ -Pyrophtalin aus Phtalimid und $\alpha$ -Picolin.

$\alpha$ -Picolin reagirt nur bei Gegenwart von Chlorzink erfolgreich mit Phtalimid, es tritt Wasser aus, und es bildet sich sowohl bei Vornahme der Condensation im offenen Porzellantiegel, als auch im zugeschmolzenen Rohre ein Imid, das zum Unterschiede von der  $\alpha$ -Verbindung die Bezeichnung  $\beta$ -Pyrophtalin tragen möge. Dasselbe liefert, aus Alkohol umkrystallisirt, gelbe Blättchen vom Schmp. 255°, welche sich durch Farbe, Form und Flüchtigkeit von denen des  $\alpha$ -Imids unterscheiden. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Eisessig und Chloroform, sind dagegen in Wasser und Aether unlöslich. Das  $\beta$ -Imid besitzt ebenfalls basische Eigenschaften und giebt mit verdünnten Säuren gut krystallisirte Salze. Die Umwandlung dieses Phtalins in das Isopyrophtalon erfolgte erst nach mehrstündigem Kochen mit concentrirter Salzsäure; es ist also ungleich beständiger als das  $\alpha$ -Pyrophtalin und dürfte daher wohl die Imidgruppe an Stelle des Lactonsauerstoffs enthalten. Eine Umwandlung von  $\alpha$ -Pyrophtalin in das  $\beta$ -Derivat oder umgekehrt konnte, ganz analog wie bei den beiden isomeren Phtalonen, nicht beobachtet werden.

A. Im einen Falle wurde das  $\beta$ -Imid nach der Methode von Eibner und Lange <sup>1)</sup> durch Erhitzen einer Schmelze von Chlorzink mit einem Mol.-Gewicht  $\alpha$ -Picolin und der entsprechenden Menge Phtalimid im tiefen Porzellantiegel bei 160° und Lösen in concentrirter Schwefelsäure erhalten. Durch Eingiessen der schwefelsauren Lösung in Wasser resultirte zunächst ein schwefelsaures Salz, aus welchem das  $\beta$ -Phtalin durch Kochen mit verdünnter Lauge in Freiheit gesetzt wurde.

B. Im anderen Falle wurde die Condensation durch fünfstündiges Erhitzen der Ausgangsmaterialien mit wenig Chlorzink im zugeschmolzenen Rohre bei 230° vorgenommen. Nach dem Erkalten war das ganze Rohr mit glänzenden, röthlichen, spiessigen Nadeln gefüllt, welche mit Salzsäure gereinigt, mit Aetzkali wieder ausgefällt und aus Alkohol in den beschriebenen, blassgelben Blättern vom Schmp. 255° erhalten wurden.



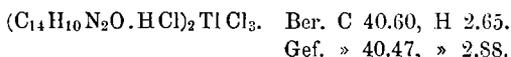
Das salzsaure Salz. Hellgelbe Blättchen, in Alkohol löslich, in Wasser und Aether unlöslich, Schmp. 208°.



Das Platindoppelsalz. Gelbe Nadeln, welche bei 210° schmelzen; in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol löslich.



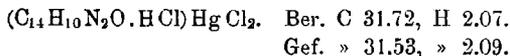
Das Thalliumdoppelsalz. Hellgelbe Nadeln, Schmp. 203° In Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich.



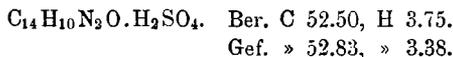
Das Golddoppelsalz. Gelbe Nadelchen, in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol löslich. Schmp. 212°.



Das Quecksilberdoppelsalz. Weissgelbe Nadeln, welche bei 220° schmelzen; in Wasser schwer, in Alkohol leicht, in Aether unlöslich.



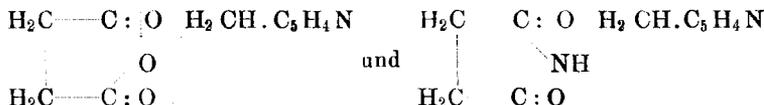
Das schwefelsaure Salz. Dottergelbe Nadelchen, Schmp. 182—183°; in Wasser und Alkohol schwer löslich, in Aether unlöslich.



<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 315, 350.

Condensation von Bernsteinsäureanhydrid bezw. Succinimid mit  $\alpha$ -Picolin.

Im Anschlusse an diese Constitutionsbeweise wurden noch einige Condensationen von Bernsteinsäure-Anhydrid bezw. -Succinimid mit  $\alpha$ -Picolin bei Gegenwart von Chlorzink in Angriff genommen, in der sicheren Erwartung, analoge Körper zu den isomeren Pyro-Phtalonen und -Phtalinen zu erhalten:



Allein beide Versuche mussten nach öfterem Misslingen aufgegeben werden, da bis zu einer gewissen Temperatur bei stufenweisem Erhitzen gar keine Einwirkung stattfand, dann aber gänzliche Zersetzung eintrat. Während Eibner und Lange <sup>1)</sup> bei der Condensation von Bernsteinsäureanhydrid mit Chinaldin dieselbe Erfahrung gemacht haben, konnten sie mit Succinimid einen dem  $\beta$ -Chinophtalin analogen Körper darstellen und aus demselben durch vierstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 100° eine Sauerstoff an Stelle der Imidgruppe enthaltende Verbindung isoliren.

Ueber Condensationen von Isopyrophtalon mit *o*-, *m*-, *p*-Toluidin, Anthranil- und Sulfanil-Säure, sowie mit Semicarbazid, welche Erfolg zu haben scheinen, hoffe ich, in Kurzem berichten zu können.

300. Karl Loew: Ueber die Condensation von Chinaldin und Lepidin mit Aldehyden.

[Aus dem chemischen Universitätslaboratorium Breslau.]

(Eingegangen am 6. Mai 1903.)

Auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath Professor Dr. Ladenburg unternahm ich es, die Einwirkung von Chinaldin auf *o*-Nitrobenzaldehyd zu untersuchen. 8 g *o*-Nitrobenzaldehyd, welche mir Hr. Geheimrath Ladenburg in gütigster Weise zur Verfügung stellte, wurden mit 7 g Chinaldin im zugeschmolzenen Rohre 30 Stunden lang auf 130—140° erhitzt. Das Reactionsproduct bildet eine feste, porzellanartige Masse, das abgespaltene Wasser war in der Röhre sichtbar; beim Oeffnen war kein Druck bemerkbar. Der Röhreninhalt wurde mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, wobei er sich vollständig auflöste. Die Lösung

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 315, 354.