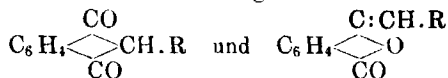


659. Robert Gaebelé: Zur Kenntniss der Phtalone.

(Eingegangen am 10. November 1903.)

Auf Veranlassung von Hrn. Geheimrath Prof. Dr. A. Ladenburg habe ich die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf α' -Phenyl- α -methyl-pyridin und *o*-Methyl-chinaldin¹⁾ untersucht und einige Derivate der entstandenen Phtalone dargestellt.

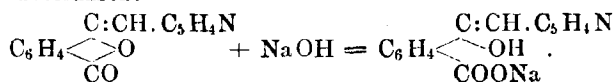
Auf Grund meiner Arbeit, insbesondere durch das Verhalten der Bromirungsproducte, und in Folge der eigenthümlichen Einwirkung von Alkalien auf Phtalone, glaube ich mich berechtigt, bei den Phtalonen eine Art von Pseudomerie, oder besser eine Art von Desmotropie nach Hautzsch und Herrmann²⁾, annehmen zu dürfen: d. h. die Phtalone können nach den beiden möglichen Constitutionsformeln:



reagiren; die diesen Formeln entsprechenden Körper können bei gewissen Bedingungen neben einander beständig sein.

Ändert man diese Bedingungen, z. B. durch Temperaturveränderung oder durch Einwirkung chemischer Reagentien, so kann die eine dieser Formen in die andere übergehen.

Hr. v. Huber hat in hiesigem Institut die Existenz zweier Pyrophtalone³⁾ festgestellt, denen er die beiden obigen Constitutionsformeln zuschreibt. Nimmt man bei diesen Phtalonen eine feste, unveränderliche Constitution an, so müsste verdünntes Alkali das asymmetrische Phtalon, seiner Lactonnatur gemäss, leicht in das Alkalisalz einer Oxyssäure überführen:



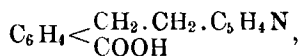
Das symmetrische Phtalon enthält dagegen einen Kohlenstofffünfring, der durch verdünntes Alkali kaum aufgesprengt werden kann. Ich habe nun festgestellt, dass beide Phtalone durch verdünntes Alkali gelöst werden, was ich dadurch zu erklären versuche, dass das symmetrische Phtalon bei Gegenwart von Alkali unbeständig ist und in die desmotrope, asymmetrische Form übergeht. Diese wird nun in nor-

¹⁾ Das Veröffentlichungsrecht für das Phtalon dieser Base hat mir Hr. Dr. Eibner überlassen, trotzdem er dieses Phtalon schon dargestellt, seine Resultate aber noch nicht veröffentlicht hat. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Hrn. Dr. Eibner für seine Liebenswürdigkeit meinen Dank auszusprechen.

²⁾ Diese Berichte 20, 2801 [1887].

³⁾ Diese Berichte 36, 1653 [1903].

malen Weise durch Alkali in das Salz der Oxysäure übergeführt. Setzt man aus den beiden Lösungen durch verdünnte Salzsäure die Oxysäure in Freiheit, so tritt sofort Anhydridbildung ein, und man erhält aus den vorher verschiedenen Phtalonen ein und dasselbe Phtalon zurück; da nun dieses bei den gegebenen Bedingungen beständig ist, so kann man wohl dieser Modification, ihrer Entstehung nach, die asymmetrische Formel zuschreiben. Ferner wurden beide Phtalone in verdünnter Natronlauge mit Zinkstaub auf dem Wasserbade der Reduction unterworfen, wobei beide dasselbe Product lieferten; hierbei muss die symmetrische Form in die asymmetrische übergegangen sein. Das Reductionsproduct ist die aus der Oxysäure durch Elimination der Hydroxyl-Gruppe und Reduction der doppelten Bindung entstehende Dihydrostilbazol-*o*-carbonsäure,



deren salzsaures Salz analysirt wurde.

Eine weitere Bestätigung für meine Annahme liefern die Bromderivate des *o*-Methylchinophtalons. Das durch Bromiren von *o*-Methylchinophtalon entstehende rothe Pulver ist in seinen Eigenschaften dem Perbromid des Chinophtalons von Eibner und Merkel¹⁾ analog und erwies sich auch durch Analyse als ein 4 Atome Brom enthaltendes *o*-Methylchinophtalon. Beim Verreiben mit kaltem Alkohol liefert es, wie das Eibner'sche Bromid, ein Monobromderivat. Bei der Schmelzpunktsbestimmung dieses Letzteren fiel mir bei 160° ein eigenthümliches Verhalten der Substanz auf; es ist dies ein ungewöhnliches Glasigwerden, verbunden mit schwacher Gelbfärbung. Bei weiterem Erhitzen bräunt sich die Substanz, um bei 213—215° unscharf zu schmelzen. Diese so tief unter dem Schmelzpunkt liegende Veränderung brachte mich auf den Gedanken, dass bei dieser Temperatur eine Zersetzung oder eine Umlagerung stattfinden könne, wie sie Auger²⁾ bei dem asymmetrischen Phtalimid wahrgenommen hat. Ich erhitzte eine Probe des Monobromides im Schmelzpunktsröhrchen plötzlich auf 170°. Die Substanz schmolz sofort zu einer klaren, gelben Flüssigkeit; nach wenigen Augenblicken erstarrte diese zu einer gelben, festen Masse, die bei weiterem Erhitzen bei 213—215° schmolz. Behufs Feststellung, ob Zersetzung oder Umlagerung vorlag, wurde eine gewogene Menge Monobromid im Luftbade bis auf 160° erhitzt, und das Reactionsproduct, dessen Schmelzpunkt nach dem Wägen zu 215° bestimmt wurde, gewogen.

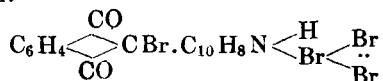
¹⁾ Diese Berichte 35, 1656 [1902].

²⁾ Ann. de Chim. et Phys. [6] 22, 306.

I. 1.0101 g Monobromid wogen nach dem Erhitzen 1.0008 g. Differenz 0.0093 g.

II. 3.3027 g Monobromid wogen nach dem Erhitzen 3.2918 g. Differenz 0.0109 g.

Dieser geringe Gewichtsverlust deutet mit Sicherheit darauf hin, dass der entstandene Körper dieselbe procentuale Zusammensetzung hat, wie das Monobromid. Es ist also hier nur eine Umlagerung eingetreten. Ich halte es nun für angebracht, dem Perbromid folgende Formel zu geben:



und nicht die asymmetrische; denn bei Annahme der asymmetrischen Formel ist es nicht ersichtlich, warum die doppelte Bindung durch Brom unangegriffen bleiben sollte. Nimmt man dagegen die symmetrische Formel an, so fällt diese Schwierigkeit fort, und der Körper erklärt die Eigenschaften ebenso wie die asymmetrische Formel.

Das aus dem Perbromid durch Alkohol entstehende Monobromid hätte danach folgende Formel I. Diese ist aber die labile Modification;



erhöht man die Temperatur, so geht sie in die desmotrope Modification (II) über. Erhitzen auf 110° bringt diese Umwandlung langsam hervor, während sie bei 160° in wenigen Augenblicken eintritt.

Die Aminderivate der Phtalone, welche ich dargestellt habe, sind alle durch Alkali unveränderlich, was für die Wahrscheinlichkeit der symmetrischen Form spricht; denn bei Anwesenheit der Lactonbindung würde Kochen mit Alkalien vermuthlich die Aufspaltung des Ringes zur Folge haben; es käme diesen Derivaten demnach die Formel:



zu.

Auger¹⁾ hat seiner Zeit aus dem für gewöhnlich asymmetrischen Phtalylchlorid²⁾ das asymmetrische Phtalimid dargestellt. Erhitzt man Letzteres auf 145°, so zeigt es dasselbe Verhalten wie oben erwähntes Monobromid: es schmilzt, wird bald wieder fest und schmilzt bei weiterem Erhitzen bei 228°, dem Schmelzpunkt des gewöhnlichen symmetrischen Imids. Gabriel³⁾ hat festgestellt, dass Phtalyllessigsäure in

¹⁾ Ann. de Chim. et Phys. [6] 22, 308.

²⁾ Phtalylchlorid giebt bei der Reduction mit Natriumamalgam und Essigsäure den symmetrischen Phtalylalkohol. Phtalylchlorid giebt symmetrische Ester. Diese Berichte 16, 860 [1883].

³⁾ Diese Berichte 26, 953 [1893].

Methylalkohol durch Natriummethylat in die symmetrische Form übergeht, diese aber sehr leicht Kohlensäure abgibt und in das α, γ -Diketohydrinden übergeht, als dessen Derivate man die symmetrischen Phtalsäureanhydridderivate auffassen kann. Ebenso wie Phtalylessigsäure zeigen auch andere Phtalidderivate¹⁾ diese Umlagerungsfähigkeit zu Hydrindenderivaten.

Hantzsch²⁾ hat bei Succinylobernsteinsäureabkömmlingen die Existenz zweier Desmotropen nachgewiesen, von denen das Eine das stabile ist; die Einführung von Cl_2 oder Br_2 in diese stabile Modification giebt die entsprechenden Dichloride resp. Dibromide, die aber die labile Modification darstellen.

Während beim Pyrophtalon und beim Chinophtalon³⁾ durch Veränderung der Temperatur die beiden desmotropen Formen erhältlich sind, habe ich beim *o*-Methylchinophtalon nur eine Modification isoliren können. Ich habe molekulare Mengen der Componenten ohne Zinkchlorid auf dem Wasserbade condensirt; ferner habe ich die Condensation im offenen Kölbchen mit und ohne Chlorzink bei 200° und im geschlossenen Rohr bei 280° verlaufen lassen, ohne dass es mir gelungen wäre, die zweite Modification zu erhalten. Bei dem *o*-Methylchinophtalon scheint die symmetrische Form überhaupt die bei weitem stabilere zu sein, denn verdünntes, wässriges Alkali bringt keine Veränderung hervor, wie es bei asymmetrischem Bau zu erwarten wäre. Behandelt man dagegen das Phtalon mit alkoholischem Kali, so tritt Rothfärbung ein, und beim Kochen wird der grösste Theil gelöst. Die abfiltrirte, rothe Lösung scheidet beim Verdünnen mit Wasser aber wieder dasselbe Phtalon ab. Es scheint also hier die zweite Modification unter diesen Bedingungen unbeständig zu sein.

Auch beim α' -Phenylpyrophtalon ist nur eine Modification isolirt worden, welche durch Alkalien unter Rothfärbung aufgesprengt wird; das gebildete Salz ist aber in Alkali schwer löslich und liefert beim Verdünnen mit Wasser das Phtalon zurück.

Reduction der beiden Pyrophtalone in alkalischer Lösung mit Zinkstaub.

Je 2⁰ g des Pyrophtalons⁴⁾ und des Isopyrophtalons⁵⁾ wurden in verdünnter Natronlauge gelöst. In die kochenden Lösungen trägt

¹⁾ Ibid. 26, 2577 [1893].

²⁾ Diese Berichte 21, 1754 [1888].

³⁾ Diese Berichte 35, 2297 [1902].

⁴⁾ Das Pyrophtalon wurde nach der von mir früher angegebenen Methode (diese Berichte 36, 1655 [1903]) dargestellt. Auch hier ist es vortheilhaft, das mit Salzsäure und Wasser ausgekochte Rohproduct mit kaltem Aceton zu behandeln: das Phtalon ist nach dieser Behandlung fast analysenrein.

⁵⁾ Isopyrophtalon wurde dargestellt nach v. Huber, diese Berichte 36, 1657 [1903].

man in kleinen Portionen Zinkstaub ein und lässt 24 Stunden auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln die Reaction zu Ende gehen. Es scheidet sich in beiden Fällen ein gelblich-grünes Pulver ab, welches man absaugt und mit kochendem Wasser gut auswäscht. Dieses Product ist in Wasser, Alkohol etc. unlöslich und hinterlässt beim Veraschen Zinkoxyd; es stellt demnach das Zinksalz der sich bildenden Säure dar. Es wurde durch Kochen mit verdünnter Salzsäure gelöst, mit Knochenkohle gekocht und abfiltrirt; beim Erkalten schied sich aus beiden Theilen ein voluminöser, gelber Krystallbrei ab, der abgesaugt und 2—3-mal aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt wurde. Die aus den beiden verschiedenen Phtalonen gewonnenen Substanzen erwiesen sich als identisch: Schmp. 158°; ein Gemisch der getrennt entstandenen Körper zeigte denselben Schmelzpunkt.

0.2036 g Sbst.: 0.4730 g CO₂, 0.1030 g H₂O.

C₁₄H₁₄NO₂Cl. Ber. C 63.76, H 5.31.

Gef. » 63.4, » 5.6.

Es ist also die analysirte Substanz das salzsaure Salz der Dihydrostillbazol-*o*-carbonsäure,



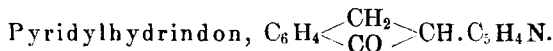
Die wässrige Lösung dieses salzsauren Salzes giebt mit Alkalihydrat keine Fällung, was durch die Bildung des Alkalisalzes erklärlich ist; leitet man Kohlensäure in diese alkalische Lösung, so wird eine Base in gelben Flocken ausgeschieden. Dieselbe Base fällt durch Versetzen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Alkalicarbonat aus. Sie wurde mehrmals aus Alkohol und Aceton umkrystallisirt; durch langsames Abkühlen einer alkoholischen Lösung wurde sie in prächtigen, orangeröthen Nadeln von 2—3 cm Länge erhalten. Schmp. 207.5°—208°.

0.1798 g Sbst.: 0.5272 g CO₂, 0.0892 g H₂O.

C₁₄H₁₁NO. Ber. C 80.38, H 5.26.

Gef. » 80.00, » 5.6.

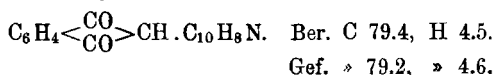
Statt der erwarteten Dihydrostillbazol-*o*-carbonsäure ist also eine um 1 Molekül Wasser ärmere Base, wahrscheinlich ein Derivat des Hydrindens, entstanden:



o-Methyl-chinophtalon.

Zur Darstellung dieses Phtalons wurden *o*-Methylchinaldin (aus *o*-Toluidin, Paraldehyd und Salzsäure nach Döbner und Miller dargestellt) und Phtalsäureanhydrid in molekularem Verhältniss im Kölbchen mit Steigrohr unter Zusatz von Zinkchlorid im Oelbad 3—4 Stun-

den auf 180—190° erhitzt. Die anfangs geschmolzene Masse bräunt sich allmählich und erstarrt unter Wasseraustritt zu einem dunkelbraunen Krystallkuchen; dieser wird mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung überschüssiger Base und einige Male mit Wasser zur Entfernung von Phtalsäureanhydrid ausgekocht. Der zurückbleibende, dunkelbraune Körper wird mit kaltem Aceton verrieben, abgesaugt und mit Aceton ausgewaschen, bis das Filtrat gelb erscheint; durch diese Behandlung werden die anhaftenden Schmierer vollständig entfernt. Durch successives Umkrystallisiren des Phtalons aus Nitrobenzol (Auswaschen mit Methylalkohol zur Entfernung des Nitrobenzols), Eisessig und Chloroform erhält man das Phtalon in gelben Nadelchen vom Schmp. 276.5—277°.

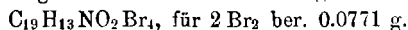


o-Methylchinaldin und Phtalsäureanhydrid reagieren schon bei 100° ohne Zinkchlorid unter Wasseraustritt auf einander. Das sich hierbei bildende Phtalon ist dasselbe, wie das bei 200° und auch bei 280° im Einschmelzrohr entstandene.

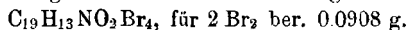
Bromirung des Phtalons.

1 g Phtalon wird in Chloroform gelöst und mit 1.5 g Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, versetzt; bald beginnt eine reichliche Abscheidung eines rothen, krystallinischen Körpers; nach ¼ Stunde wird abgesaugt und mit Chloroform ausgewaschen. Bei der Schmelzpunktbestimmung wird der rothe Körper allmählich gelb und schmilzt bei 276°, dem Schmelzpunkt des Phtalons, in das er unter Bromabgabe übergegangen ist. Die Abgabe des Broms wurde quantitativ verfolgt.

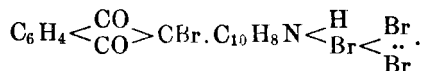
I. 0.1464 g Sbst. gaben ab bei 110°: 0.0762 g Brom.



II. 0.1723 g Sbst. gaben ab bei 110°: 0.0898 g Brom.



Entsprechend der anfangs erwähnten Annahme glaube ich, diesem Tetrabromid folgende Formel zuschreiben zu dürfen:



Durch Behandeln dieses Perbromides mit kaltem Alkohol entsteht ein Monobromid, welches, wie oben erwähnt, bei höherer Temperatur sich umlagert.

0.1559 g Sbst.: 0.3562 g CO₂, 0.0530 g H₂O.

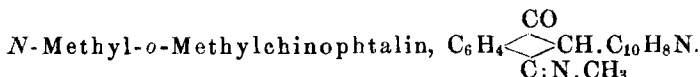


Gef. » 62.3, » 3.8.

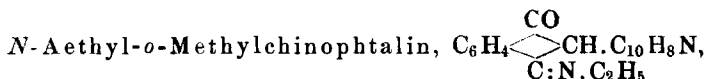
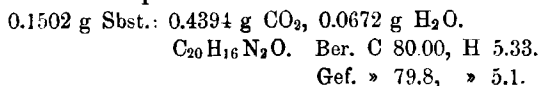
Wegen der äusserst schweren Verbrennbarkeit dieses Bromids musste gegen Ende stark geglüht werden, wodurch leicht zu viel Wasserstoff gefunden wird.

Aus oben angeführten Gründen gebe ich diesem Monobromid die symmetrische Formel und dem bei höherer Temperatur daraus entstehenden die asymmetrische. Zu erwähnen ist noch, dass das Perbromid durch längere Einwirkung von Alkohol in das Phtalon übergeführt wird.

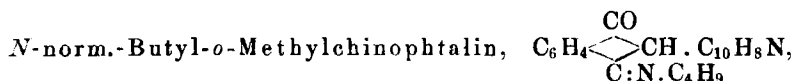
Condensation mit primären Aminen.



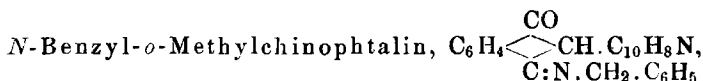
1 g *o*-Methylchinophtalon wurde mit alkoholischem Methylamin 6—7 Stdn. auf 200° erhitzt. In der erkalteten Röhre scheidet sich das Phtalin in langen, rothen Nadeln aus, welche abgesaugt und mit Alkohol gewaschen werden. Durch Lösen in wenig Chloroform und Versetzen mit warmem Methylalkohol erhält man schöne, rothe Nadelchen vom Schmp. 205°.



wird analog aus Phtalon und alkoholischem Aethylamin gewonnen; es krystallisirt in orangerothen Nadelchen vom Schmp. 198°.



durch Erhitzen von Phtalon mit *n*-Butylamin auf 180°, Aufnehmen mit Chloroform und Versetzen mit heissem Methylalkohol erhältlich; rothe Nadelchen vom Schmp. 178°.



analog aus Benzylamin und Phtalon; ziegelrothe Nadelchen vom Schmp. 208°.

α' -Phenyl-pyrophtalon.

Zur Darstellung dieses Körpers wurden molekulare Mengen von α -Methyl- α' -phenyl-pyridin (nach Scholtz durch trockne Destillation

von Cinnamylacetoxim dargestellt) und von Phtalsäureanhydrid unter Zusatz von Zinkchlorid 4—5 Stdn. im Kölbchen mit Steigrohr im Oelbade auf 200° erhitzt. Die anfangs geschmolzene Masse erstarrt unter Wasseraustritt zu einem dunkelbraunen Krystallkuchen. Nach dem Erkalten wird dieser mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung überschüssiger Base, sowie einige Male mit Wasser zur Lösung von überschüssigem Anhydrid ausgekocht; das nunmehr zurückbleibende dunkelbraune Pulver wird in einem Mörser mit kaltem Aceton sorgfältig verrieben, abgesaugt und mit Aceton nachgewaschen, bis das durchlaufende Aceton nur gelb gefärbt erscheint. Die anhaftenden Schmierer werden dadurch vollständig entfernt und das Phtalon hinterbleibt als goldgelbes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 263°. Ein Theil wurde aus Eisessig und aus Chloroform umkrystallisirt und in feinen, goldgelben Nadeln von demselben Schmeltpunkt wie das durch Aceton gereinigte Rohproduct erhalten.

0.1483 g Sbst.: 0.4367 g CO₂, 0.0617 g H₂O.

C₂₀H₁₃NO₂. Ber. C 80.24, H 4.38.

Gef. » 80.31, » 4.62.

Zur Darstellung der Derivate wurde stets das durch Aceton gereinigte Rohproduct verwandt.

Bromirung des Phtalons.

Zu einer Lösung von 0.5 g α' -Phenylpyrophtalon in Chloroform wurde 0.5 g Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, hinzugefügt; nach kurzer Zeit beginnen gelbe Blättchen auszufallen, deren Menge sich nach $\frac{1}{4}$ Stde. nicht mehr vermehrt. Man saugt ab und wäscht mit Chloroform nach; Ausbeute ca. 0.9 g. Die Analyse des bei 237° schmelzenden Körpers ergab:

0.1427 g Sbst.: 0.2020 g CO₂, 0.0344 g H₂O.

C₂₀H₁₃NO₂Br₄. Ber. C 38.77, H 2.1.

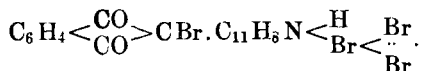
Gef. » 38.60, » 2.7.

Eine Brombestimmung nach Carius lieferte folgendes Resultat:

0.1862 g Bromid: 0.2250 g AgBr.

C₂₀H₁₃NO₂Br₄. Ber. Br 51.76. Gef. Br 51.4.

Das Perbromid dürfte also folgende Formel beanspruchen:

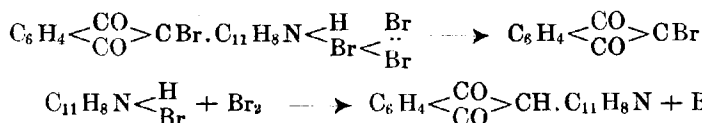


Seiner Perbromidnatur gemäss verliert es an der Luft allmählich Brom; beim Erhitzen auf 110° giebt es dieses quantitativ ab, und es bleibt das Phtalon zurück.

0.1777 g Perbromid: 0.0920 g Br₂.

Ber. 2 Br₂: 0.0915 g.

Dieser Vorgang ist nach Eibner folgender:



Behandelt man das Perbromid mit kaltem Alkohol, so geht es unter Abgabe von 3 Atomen Brom in ein gelblich-weisses Monobromderivat vom Schmp. 131° über.

0.1362 g Sbst.: 0.3162 g CO₂, 0.0398 g H₂O.

C₂₀H₁₂NO₂Br. Ber. C 63.48, H 3.13.

Gef. » 63.3, » 3.3.

Bei diesem Bromid sind keine Anhaltspunkte für seine Constitution bemerkt worden. Längere Einwirkung von Alkohol führt es in Phtalon über.

Reduction des Phtalons.

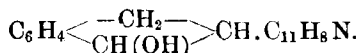
10 g α' -Phenylpyrophtalon wurden in Eisessig gelöst und Zinkstaub in kleinen Portionen in die heisse Lösung eingetragen; um die Reaction zu Ende zu führen, wird 3—4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Man saugt vom abgeschiedenen Zinkacetat ab, wäscht dieses einige Male mit Eisessig aus und destillirt den grössten Theil des Eisessigs aus dem Filtrat ab. Der Rückstand wird in viel Wasser eingegossen, wodurch das Reductionsproduct in verharzten Klumpen sich ausscheidet. Diese werden abfiltrirt, getrocknet und mit kaltem Aether im Mörser verrieben. Der abgesaugte Rückstand wird mit Aether gut ausgewaschen und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, aus dem er in rothen Nadelchen vom Schmp. 135° ausfällt.

0.1587 g Sbst.: 0.4870 g CO₂, 0.0798 g H₂O.

C₂₀H₁₇NO. Ber. C 83.62, H 5.92.

Gef. » 83.7, » 5.6.

Die Constitution dieses Körpers dürfte demnach folgende sein:



Das durch Lösen in verdünnter Salzsäure entstehende salzsaure Salz krystallisirt in rothen Nadelchen, die durch Wasser Salzsäure verlieren; Schmp. 176—178°. Quecksilberchlorid, in die salzsaure Lösung gegossen, erzeugt einen in verdünnter Salzsäure schwer löslichen Niederschlag des Quecksilberdoppelsalzes. Aus salzsaurem Alkohol krystallisirt es in braunen Blättchen vom Schmp. 98°.

Als secundärer Alkohol musste das Reductionsproduct ein Benzoat liefern. 1 g wurde in Chloroform gelöst und im Scheidetrichter mit verdünnter Natronlauge und überschüssigem Benzoylchlorid geschüttelt,

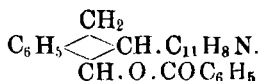
bis die anfangs rothe Chloroformlösung nur schwach gelb erschien. Die mit frischer Natronlösung abermals gut ausgeschüttelte und mit Wasser gewaschene Chloroformlösung wird abgedampft und der ölige Rückstand im Vacuumexsiccator zur Krystallisation gebracht. Die breiige Masse wird auf einer Thonplatte abgepresst; der zurückbleibende weisse Körper ist in den gewöhnlichen Lösungsmittel so leicht löslich, dass er nicht auskrystallisirt. Man löst ihn in Alkohol und versetzt mit erwärmtem Wasser, bis Trübung entsteht; beim Erkalten scheiden sich dann kleine, weisse Blättchen vom Schmp. 155° ab.

0.0842 g Sbst.: 0.2535 g CO₂, 0.0417 g H₂O.

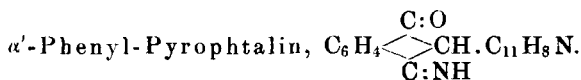
C₂₆H₂₁NO₂. Ber. C 82.32, H 5.54.

Gef. » 82.1, » 5.95.

Entspricht also der Formel:



Condensation des Phtalons mit Ammoniak und primären Aminen.

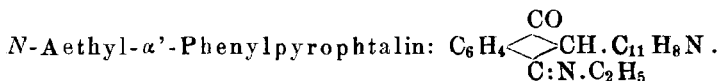


Zur Darstellung dieses Phtalins wurde 1 g α' -Phenylpyrophtalon mit überschüssigem, alkoholischem Ammoniak 7—8 Stunden auf 200° erhitzt, in starkwandigem Einschmelzrohr von möglichst geringem Durchmesser. Nach dem Erkalten scheidet sich das Phtalin in feuerrothen Blättchen ab, die abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen werden. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man schöne, rothe Blättchen, deren Schmelzpunkt über 307° liegt. In Alkohol schwer, in Chloroform leicht löslich.

0.1886 g Sbst.: 0.5550 g CO₂, 0.0865 g H₂O.

C₂₀H₁₄N₂O. Ber. C 80.53, H 4.7.

Gef. » 80.3, » 5.1.



1 g Phtalon wurde mit alkoholischem Aethylamin 6—7 Stdn. im Einschmelzrohr auf 180° erhitzt. Die ausgeschiedenen rothen Nadeln werden abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und in wenig Chloroform gelöst; diese abfiltrirte Lösung wird mit heissem Methylalkohol versetzt, bis Trübung eintritt. Beim Erkalten fallen dunkelrothe, matte Nadelchen aus vom Schmelzpunkt 194°.

Zur Charakterisirung wurde das Platindoppelsalz dargestellt. Da jedoch durch kurzes Kochen mit verdünnter Salzsäure die Componenten

zurückgebildet werden, musste zur Darstellung des Doppelsalzes folgender Weg eingeschlagen werden: In kochender, verdünnter Salzsäure wird das Phtalin möglichst rasch gelöst und schnell in eine verdünnte Platinchloridlösung filtrirt. Das Doppelsalz fällt sofort als schwerlösliches, rothes Krystallpulver aus. Seiner Zersetzlichkeit halber kann es nicht umkrystallisirt werden; der Schmelzpunkt liegt bei 225° unter Aufschäumen.

0.1095 g Sbst.: 0.0200 g Pt.

$(C_{22}H_{18}N_2O.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 18.34. Gef. 18.26.

N-norm. Butyl- α' -Phenylpyrophtalin: $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \cdot C_{11}H_8N \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} : N \cdot C_4H_9 \end{array}$

1 g Phtalon wird mit geringem Ueberschuss von *n*-Butylamin im Einschmelzrohr ca. 5 Stdn. auf 180° erhitzt. Das Reactionsproduct wird mit Methylalkohol aus dem Rohr gespült und abgesaugt. Man löst in wenig Chloroform, versetzt mit heissem Methylalkohol bis zur Trübung und saugt die beim Erkalten ausfallenden rothen Nadeln ab; Schmelzpunkt 168°. Nach obiger Angabe dargestelltes Platindoppelsalz schmolz bei 194° und lieferte bei der Platinbestimmung:

0.1159 g Sbst.: 0.0196 g Pt.

$(C_{24}H_{22}N_2O.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 17.4. Gef. Pt 16.9.

Der etwas zu geringe Platingehalt ist bedingt durch Spuren von Phtalon, die sich beim Filtriren gebildet haben.

Nach demselben Verfahren wurden auch dargestellt:

N-Benzyl- α' -Phenylpyrophtalin: $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \cdot C_{11}H_8N \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} : N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{array}$

aus Benzylamin und Phtalon bei 200°; rothe Nadeln vom Schmelzpunkt 211°.

N-1.3.5-Trimethylphenyl- α' -Phenylpyrophtalin = *N*-Mesityl-

α' -Phenylpyrophtalin: $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \cdot C_{11}H_8N \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} : N \cdot C_6H_2(CH_3)_3 \end{array}$

aus Mesidin und Phtalon bei 250°; derbe, granatrothe Krystalle vom Schmelzpunkt 230°.