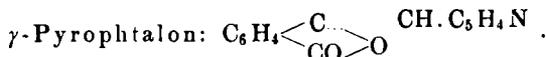


25. Erich Düring: Ueber  $\gamma$ -Pyrophtalone.

(Aus dem landw.-technolog. Institut der Universität Breslau.)

(Eingegangen am 22. December 1904.)



Eibner und Lange<sup>1)</sup> stellten das Chinophtalou dar durch Erhitzen gleicher Gewichtsmengen von Chinaldin und Phtalsäureanhydrid in einem mit Steigrohr versehenen Kolben auf dem Sandbade. Nach dieser Methode hatte auch H. v. Huber<sup>2)</sup> gearbeitet und das  $\alpha$ -Pyrophtalon erhalten.

Es wurden daher molekulare Mengen von  $\gamma$ -Picolin und Phtalsäureanhydrid mit wenig wasserfreiem Chlorzink in einem Kolben am Rückflusskühler auf dem Oelbade allmählich bis 200° erhitzt und 5 Stunden der Einwirkung dieser Temperatur ausgesetzt. Nach Erkalten stellte der Kolbeninhalt eine dunkelgelbe, feste Masse dar, die noch stark nach Picolin roch. Letzteres wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben und wiedergewonnen, während das unverändert gebliebene Phtalsäureanhydrid durch das siedende Wasser gleichzeitig gelöst und durch Filtration beseitigt wurde. Die zurückbleibende, gelbe Masse wurde noch einige Male mit Wasser ausgekocht, behufs Beseitigung der letzten Spuren von Phtalsäureanhydrid, und lieferte, aus einem Gemisch von Alkohol und Eisessig umkrystallisirt, glänzende, orange-farbene Nadeln, die sich um 250° bräunten und deren Schmelzpunkt über 300° lag.

Die letzten Antheile von dem Reactionsproduct wurden durch Zugabe von Wasser bis zur Trübung aus der Alkohol-Eisessig-Lösung erhalten.

Hierbei bildeten sich lange, seidenglänzende, hellgelbe Nadeln, die aber, aus Alkohol-Eisessig umkrystallisirt, wiederum als oben beschriebene Nadeln ausfielen.

In Eisessig, Alkohol, Nitrobenzol lösen sich dieselben leicht auf, etwas schwerer in Benzol, Chloroform, Aceton; unlöslich sind sie in Aether, sowie kaltem Wasser.

Das  $\gamma$ -Pyrophtalon ist analog dem  $\alpha$ -Phtalon ein gelber Farbstoff.

Beim Trocknen auf 105° verloren die Kryställchen ihren Glanz. Eine Krystallwasserbestimmung ergab in beiden Fällen ein Molekül Krystallwasser.

0.1114 g Subst. (bei 105° getrockn.): 0.3082 g CO<sub>2</sub>, 0.0432 g H<sub>2</sub>O. —  
0.1797 g Subst.: 10.4 ccm N (28°, 770 mm).

1) Ann. d. Chem. 315, 336.

2) Inaug.-Diss., Breslau 1903.

$C_{14}H_9NO_2$ . Ber. C 75.25, H 4.07, N 6.29.  
Gef. » 75.45, » 4.31, » 6.44.

### Salze des $\gamma$ -Pyrophtalons.

Nach einigen vergeblichen Versuchen gelang es, Salze vom  $\gamma$ -Pyrophtalon zu bilden, und zwar das salzsaure Salz durch Lösen der Base in salzsaurem, absolutem Alkohol in der Wärme. Beim Erkalten krystallisirte dasselbe aus; es wurde abfiltrirt, mit einigen Tropfen kaltem, absolutem Alkohol ausgewaschen, an der Luft getrocknet und 6 Tage über Kalk stehen gelassen. Rothe, verfilzte Nadelchen, die in Wasser vollständig in die Componenten zerfallen.

0.1402 g Sbst.: 0.0792 g AgCl.

$(C_{14}H_9NO_2).HCl$ . Ber. Cl 13.66. Gef. Cl 14.02.

Quecksilber- und Platin-Doppelsalz wurden erhalten durch Versetzen der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes mit Mercurichlorid resp. Platinchlorid und längeres Kochen am Rückflusskühler. Beim Erkalten krystallisirten die Salze aus, die gleichfalls mit kaltem, absolutem Alkohol ausgewaschen wurden.

Quecksilberdoppelsalz. Orangerothe, verfilzte Nadelchen, die sich bei  $271^{\circ}$  zersetzen.

0.1252 g Sbst.: 0.2055 g  $CO_2$ , 0.0489 g  $H_2O$ . — 0.1404 g Sbst.: 0.0132 g HgS.

$(C_{14}H_9NO_2.HCl).HgCl_2$ . Ber. C 44.57, H 2.55, Hg 26.57.

Gef. » 44.76, » 3.47, » 26.57.

Platindoppelsalz. Leichte, verfilzte, gelbe Nadelchen, die sich bei  $260^{\circ}$  dunkel färben.

0.0694 g Sbst.: 0.0160 g Pt.

$(C_{14}H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Ber. Pt 22.65. Gef. Pt 23.05.

### Natriumsalz, $C_{14}H_9NO_3Na$ .

Die schwach sauren Eigenschaften des  $\gamma$ -Pyrophtalons treten bei Behandlung desselben mit Natriumäthylat deutlich hervor.

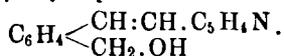
Nach Angaben von Eibner<sup>1)</sup>, welcher die Alkalisalze des Chinoptalons krystallisirt erhalten hatte, wurde auch das Natriumsalz des  $\gamma$ -Pyrophtalons dargestellt.

Zu einer Lösung von einem Mol.-Gewicht  $\gamma$ -Pyrophtalon in absolutem Aethylalkohol wurde bei gewöhnlicher Temperatur eine frisch bereitete Lösung von etwas mehr als einem Atomgewicht Natrium in demselben Mittel zugefügt. Bei geeigneter Concentration schied sich aus der roth gewordenen Lösung nach einigen Minuten ein zinnoberrothes Krystallpulver ab, das mit absolutem Alkohol gewaschen wurde, bis das Filtrat auf Lakmus nicht mehr reagirte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 3006 [1904].

Leider erwies sich die gewonnene Menge als zu gering für die Ausführung einer Analyse.

Reduction des  $\gamma$ -Pyrophtalons zu Stilbazylalkohol,



10 g Pyrophtalon wurden in einem geringen Ueberschuss von Eisessig gelöst und mit fein pulverisirtem Zinkstaub behandelt. Kurze Zeit nach Einführung desselben färbte sich die rothbraune Lösung heller. Zum Abschluss der Reduction wurde noch 6 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Dann wurde die bellgelbe Lösung rasch vom Zinkschwamm abfiltrirt und mit Wasser versetzt, um das Ausfallen von essigsaurem Zink zu verhindern. Mit festem, kohlensaurem Kalium wurde die noch vorhandene Essigsäure neutralisirt, wobei sich das Reductionsproduct in hellgelben Flocken abschied. Dasselbe wurde abgesaugt und abgepresst. Da beim Stehenlassen an der Luft der Stilbazylalkohol sehr bald zu verharzen begann, musste er sogleich weiter verarbeitet werden. Beim Lösen desselben in Alkohol gelang es nicht, das Reductionsproduct krystallisirt zu erhalten, bei Zugabe von Wasser bis zur Trübung schied es sich ölig ab, sodass auf eine Analyse verzichtet werden musste. Das Derivat ist leicht in Aether, Alkohol, Benzol löslich, unlöslich in Wasser.

#### Salze des Stilbazylalkohols.

Salzsaures Salz. Hellgelbe Kryställchen, die bei 210° beginnen, sich zu zersetzen. Die salzsaure Lösung des Salzes zeigte eine blaue Fluorescenz.

0.1158 g Sbst.: 0.0648 g AgCl.

(C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO).HCl. Ber. Cl 14.27. Gef. Cl 13.83.

Bromwasserstoffsäures Salz. Gelbe Kryställchen, die sich bei 230° zersetzen.

0.1638 g Sbst.: 0.0662 g AgBr.

(C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO).HBr. Ber. Br 27.37. Gef. Br 27.14.

Jodwasserstoffsäures Salz. Hellbraune Kryställchen.

Salpetersäures Salz. Gelbe Kryställchen, die zwischen 160—165° schmelzen.

Golddoppelsalz. Gelbe Kryställchen, die sich bei 110° dunkel färben und bei 165—167° völlig zersetzen.

0.0906 g Sbst.: 0.0319 g Au.

(C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO.HCl).AuCl<sub>3</sub>. Ber. Au 35.77. Gef. Au 35.21.

Platindoppelsalz. Aus verdünnter, salzsaurer, alkoholischer Lösung und Zusatz von Platinchlorid krystallisiren nach längerer Zeit rothe Sternchen. Schmelzpunkt bei 185° unter Gasentwicklung.

0.1296 g Sbst.: 0.0307 g Pt.

(C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO.HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 23.42. Gef. Pt 23.68.

Tetrachlor- $\gamma$ -pyrophtalon,  $C_6Cl_4 \left\langle \begin{array}{l} C=CH.C_5H_4N \\ CO > O \end{array} \right.$

Molekulare Mengen von  $\gamma$ -Picolin und Tetrachlorphtalsäureanhydrid wurden zwei Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich der Kolbeninhalt zunächst gelb, später dunkelgrün färbte. Die dunkle Masse wurde mehrmals mit kochendem Wasser ausgewaschen, wobei unverändertes  $\gamma$ -Picolin und Tetrachlorphtalsäureanhydrid in Lösung gingen, gleichzeitig aber auch ein gelber, in Nadeln krystallisirter Körper, der bei  $179^\circ$  zu schmelzen begann und dessen Analyse 37.7 pCt. C und 1.91 pCt. H ergab. Das Reactionsproduct, eine dunkelgrüne Masse, konnte aus keinem Lösungsmittel umkrystallisirt werden; es wurde daher mehrmals mit Alkohol ausgekocht und stellte alsdann ein dunkelgrünes Pulver dar, dessen Schmelzpunkt über  $260^\circ$  lag.

0.1532 g Subst.: 0.2617 g  $CO_2$ , 0.0296 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_5O_2NCl_4$ . Ber. C 46.54, H 1.40.

Gef. » 46.59, » 2.16.

## 26. Erich Düring:

Ueber *p*-Methyl- $\gamma$ -stilbazol, seine Reductionsproducte und über  $\omega$ -Trichlor-oxy- $\gamma$ -propylpyridin.

[Aus dem landw.-technolog. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 22. December 1904.)

*p*-Methyl- $\gamma$ -stilbazol,  $CH_3.C_6H_4.CH:CH.C_5H_4N$ .

Molekulare Mengen von  $\gamma$ -Picolin und *p*-Toluylaldehyd und etwas Chlorzink wurden im Bombenrohr 10 Stunden auf  $200^\circ$  erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich kein Druck; der Inhalt bildete eine dunkle, ölige Flüssigkeit, mitunter auch eine gelbe, feste Masse (Zinksalz); an den Wänden der Röhre hafteten einzelne Wassertröpfchen, ein Zeichen, dass die Reaction unter Wasseraustritt vor sich gegangen war. Der Röhreninhalt wurde vom unverändert gebliebenen Aldehyd aus salzsaurer Lösung, vom unverändert gebliebenen Picolin aus alkalischer Lösung durch Einleiten von Wasserdampf befreit. Die Base selber wurde anfangs aus der alkalischen Lösung mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben, später aber wurde das salzsaure Salz dargestellt, dieses mit Aether von anhaftenden Schmierern befreit und mit Kali die Base ausgeschieden.