

orangebrauner Farbe und stark grüner Fluorescenz. Es löst sich in Benzol mit orange-, in Toluol mit hell-grüner Farbe; es ist in Aether wenig löslich mit grüner Fluorescenz und in warmem Alkohol löslich mit ähnlicher Fluorescenz. Das Chlorhydrat schmilzt bei 212°.

Genf, Universitätslaboratorium.

387. A. Eibner und M. Löbering: Zur Frage der Existenz des »Isopyrophtalons«. II.

[Mittheilung aus d. organ.-chem. Laborat. d. Kgl. Techn. Hochsch. München.]

(Eingegangen am 30. Juni 1906)

Im Jahre 1903 berichtete der Eine von uns¹⁾ kurz über eine Arbeit von H. von Huber²⁾, in welcher das aus Phtalylchlorid und α -Picolin erhaltene, »Isopyrophtalon« genannte Reactionsproduct als Phtalidderivat aufgefasst ist. Eine weitere vorläufige, in Gemeinschaft mit K. Hofmann veröffentlichte Arbeit³⁾ machte es wahrscheinlich, dass diese Annahme irrtümlich und dass das »Isopyrophtalon« von H. von Huber identisch mit dem bekannten Pyrophtalon von Jacobsen und Reimer ist. Wir sind jetzt in der Lage, zu zeigen, dass dieses »Isopyrophtalon« thatsächlich ein Indandion ist. Als Phtalidderivat gedacht, müsste diese Verbindung das labile der beiden isomeren Pyrophtalone sein, also u. a. den niedrigeren Schmelzpunkt haben und mit Ammoniak und Anilin nach Analogie des Isochinophtalons oder asymmetrischen Chinophtalons von A. Eibner zerlegt werden können. Thatsächlich fand jedoch H. von Huber für diese Verbindung einen höheren Schmelzpunkt (280°), als für das von ihm aus Phtalsäureanhydrid und α -Picolin erhaltene Pyrophtalon, das bei 260° schmelzen soll⁴⁾.

Ferner erhielt er ein rothes Ammoniakderivat des »Isopyrophtalons« (α -Pyrophtalin), das dem von A. Eibner und O. Lange aus asymmetrischem Chinophtalon und alkoholischem Ammoniak erhaltenen α -Chinophtalin (*symm.* Chinophtalin) völlig analog ist. Es beweisen ferner die Angaben, dass das »Isopyrophtalon« ein Oxim und ein Phenylhydrazon liefere, nicht wie H. von Huber glaubt, seine asymmetrische Constitution, sondern seine symmetrische als Diketon. Genannter Autor will ferner ein »Tribromid« seines Isopyrophtalons erhalten haben. Die Ueberprüfung ergab, dass es ein Tetrabromid

¹⁾ Diese Berichte 36, 1860 [1903]. ²⁾ Diese Berichte 36, 1653 [1903].

³⁾ Diese Berichte 37, 3023 [1904].

⁴⁾ Wie wir fanden, schmilzt das Pyrophtalon (symmetrisch) bei 287°.

liefert, wie das symmetrische Chinophtalon. H. von Huber erhielt tatsächlich nur ein wirklich asymmetrisches Reactionsproduct des α -Picolins, nämlich jenes mit Phtalimid, das er β -Pyrophtalin nannte. Leider scheint er die von dem Einen von uns mit H. Merkel erwähnten »Zersetzungen des Isomeren des Chinophtalons«¹⁾ mittels Ammoniak, Anilin, Phenylhydrazin und Hydroxylamin übersehen zu haben; anderen Falles würde er zu anderen Schlüssen aus den beobachteten Reactionen seines Isopyrophtalons gelangt sein.

Im Folgenden geben wir zunächst kurz jene Eigenschaften des Pyrophtalons aus Phtalsäureanhydrid und α -Picolin, welche es als Indandion charakterisiren, und werden sodann zeigen, dass das aus Phtalylchlorid und α -Picolin von H. von Huber erhaltene und beschriebene »Isopyrophtalon« mit ersterem identisch sein muss.

1. Pyrophtalon aus Phtalsäureanhydrid und α -Picolin, Schmp. 287°, erhalten durch dreistündiges Erhitzen molekularer Mengen der Componenten im Sandbade auf 200°. Die Reinigung erfolgte zunächst durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure, dann mit Alkohol; durch Lösen in Eisessig und Zusatz von Alkohol wurden nadelförmige Krystalle vom Schmp. 287° erhalten. Das durch Reinigung mittels Alkoholat erhaltene Pyrophtalon hat denselben Schmelzpunkt wie obiges; ein erster Beweis, dass dieser Farbstoff ein Indandion ist. Das Pyrophtalon ist dimorph. Die oben erwähnten Nadeln verwandeln sich von selbst nach einiger Zeit in glänzende dunkelgelbe Blättchen vom gleichen Schmelzpunkt. Die Löslichkeit in organischen Mitteln ist analog jener des Chinophtalons.

0.2145 g Sbst: 0.5939 g CO₂, 0.0911 g H₂O. — 0.2230 g Sbst: 0.6169 g CO₂, 0.0903 g H₂O. — 0.2306 g Sbst.: 13.2 ccm N (18°, 738 mm). — 0.2807 g Sbst.: 16.0 ccm N (19°, 738 mm).

C₁₄H₉O₂N. Ber. C 75.34, H 4.04, N 6.28.

Gef. » 75.52, 75.46, » 4.75, 4.53, » 6.45, 6.39.

2. Pyrophtalonnatrium. Vom Chinophtalonnatrium unterscheidet sich diese Verbindung dadurch, dass sie in Wasser löslich und durch dasselbe nicht zerlegbar ist. Es krystallisirt aus concentrirter Lösung in schön rothen, verfilzten Nadeln. Die Umwandlung in Pyrophtalon vom Schmp. 287° erfolgt mittels verdünnter Säuren. Die Eigenschaften dieser Natriumverbindung beweisen, wie schon in der ersten Abhandlung über diesen Gegenstand erwähnt, dass das Pyrophtalon dem Indandion ähnlicher ist als Chinophtalon, also eine grössere Acidität besitzt als dieses²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 35, 2249 [1902].

²⁾ H. von Huber erhielt bereits eine rothe Kaliumverbindung seines Pyrophtalons vom Schmp. 260° und versuchte sie wie erklärlich vergebens zu Ketosäure aufzuspalten.

0.2024 g Sbst.: 0.0564 g Na_2SO_4 . — 0.2280 g Sbst.: 0.0656 g Na_2SO_4 .
— 0.3220 g Sbst.: 0.0928 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{NO}_2\text{Na}$. Ber. Na 9.39. Gef. Na 9.04, 9.33, 9.35.

3. Monobrompyrophtalon entsteht 1. durch Bromirung von Pyrophtalon in Eisessig, 2. durch Einwirkung von Brom auf Pyrophtalonnatrium, 3. durch partielle Entbromung des Tetrabromids. Weisse, glänzende Blättchen, Schmp. 157° , löslich in Chloroform fällbar durch Aether. Am schönsten erhält man es aus Pyrophtalonnatrium. Durch längeres Kochen mit Alkohol und Wasser, Ammoniak etc. geht es in Pyrophtalon über.

0.1476 g Sbst.: 0.1610 g AgBr. — 0.1354 g Sbst.: 0.1469 g AgBr.

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{NO}_2\text{Br}$. Ber. Br 26.49. Gef. Br 26.62, 26.54.

4. Tetrabrompyrophtalon, erhalten in Eisessig- oder Chloroform-Lösung mit überschüssigem Brom; kurze, dicke, orangegelbe Säulen. Mit Alkohol, Wasser und Ammoniak erhält man bei gewöhnlicher Temperatur Monobrompyrophtalon.

0.2079 g Sbst.: 0.2869 g AgBr. — 0.2376 g Sbst.: 0.3276 g AgBr.

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{NO}_2\text{Br}_4$. Ber. Br 58.93. Gef. Br 58.73, 58.67.

5. Anilchinophtalon, erhalten in Benzollösung mittels Aluminiumchlorid als Condensationsmittel, krystallisirt aus Alkohol in langen, dünnen, verfilzten Nadeln von granatrother Farbe. Leicht in kochendem Alkohol, schwer in Chloroform, wenig in Aether löslich. Schmp. 185° . Beim Erwärmen mit Salzsäure bildet sich Pyrophtalon zurück.

0.3042 g Sbst.: 25.8 ccm N (18° , 734 mm). — 0.2875 g Sbst.: 24.5 ccm N (19° , 734 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$. Ber. N 9.40. Gef. N 9.51, 9.51.

6. Phenylhydrazon des Pyrophtalons aus Anilpyrophtalon und Phenylhydrazin bildet rothbraune, in Chloroform und Alkohol leicht, in Aether schwer lösliche Nadeln. Schmp. 215° .

0.1754 g Sbst.: 0.4923 g CO_2 , 0.0783 g H_2O . — 0.1258 g Sbst.: 15.5 ccm N (18° , 736 mm). — 0.1085 g Sbst.: 13.4 ccm N (18° , 736 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$. Ber. C 76.68, H 4.79, N 13.42.

Gef. » 76.56, » 5.03, » 13.95, 13.93.

H. von Huber erhielt aus seinem »Isopyrophtalon« und Phenylhydrazin hellbraune, bei 127° schmelzende Blättchen, die er für ein Hydrazon hielt.

Die Herstellung eines Oxims des Pyrophtalons gelang bisher ebenso wenig wie beim Chinophtalon und Chinonaphtalon. Die angeführten Reactionen des Pyrophtalons vom Schmp. 287° charakterisiren es als Iodandion. H. von Huber konnte nun aus seinem »Isopyrophtalon« von den oben genannten Derivaten das Monobromid

und das Anil erhalten. Der Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften beider Derivate sind identisch mit jenen der entsprechenden Derivate des Pyrophtalons vom Schmp. 2 . Es ist sonach ersichtlich, dass das »Isopyrophtalon« von H. von Huber das von uns rein dargestellte Pyrophtalon (symmetrischer Structur vom Schmp. 287° in unreinem Zustande ist. Aus Phtalylchlorid und α -Picolin erhielten wir in benzolischer Lösung diesmal als einziges isolirbares Product das Pyrophtalon vom Schmp. 287°. Die von dem Einen von uns s. Z. erhaltene Verbindung vom Schmp. 195°, die mittels alkoholischen Natrons in Pyrophtalon überging und die möglicherweise das wahre Isopyrophtalon ist, konnten wir nicht wieder fassen. Die von H. von Huber isolirte chlorhaltige Substanz $C_{14}H_{10}NO_2Cl$ und die aldolartige Verbindung $C_{14}H_{11}NO_3$ weisen auf die nicht bestreitbare Möglichkeit hin, dass bei dieser Reaction das wahre Isopyrophtalon als Nebenproduct entsteht; es ist jedoch erst noch zu finden. Durch die Untersuchungen des Einen von uns ist dargethan, dass die Bildung der asymmetrischen Phtalone in manchen Fällen hinter jener der symmetrischen fast ganz zurücktritt, wie z. B. beim Chinonaphtalon. Im vorliegenden Falle scheint die Bildung des asymmetrischen Derivates zumindest nicht in dem Maasse stattzufinden wie beim Chinophtalon.

388. O. Emmerling und L. Kristeller: Derivate des Propionylpropionsäureesters.

[Aus dem I. chemischen Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 5. Juli 1906.)

Bei der Einwirkung von Natrium auf Propionsäureester erhielten Oppenheim und Hellon¹⁾ im Jahre 1877 den Propionylpropionsäureester, von dem sie annahmen, er sei die normale Verbindung $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$. Durch die Untersuchungen von Hantzsch und Wohlbrück²⁾ einerseits, von Geuther³⁾ andererseits ist indessen festgestellt worden, dass auf diese Weise die α -Verbindung $CH_3 \cdot CH(CO \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot COOC_2H_5$ entsteht. Später hat sich besonders Israel⁴⁾ mit der Untersuchung dieses Productes befasst, doch sind verhältnissmässig nur wenige Derivate bekannt geworden.

Wir haben es deshalb unternommen, hier verschiedene Lücken auszufüllen und besonders solche Reactionen mit dem Propiopyrion-

¹⁾ Diese Berichte 10, 699 [1877].

²⁾ Diese Berichte 20, 1320 [1887].

³⁾ Ann. d. Chem. 239, 386.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 231, 197.