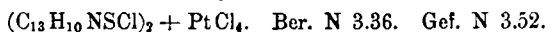


etwas blautichig-rote Lösung wurde von einem unlöslichen Nebenprodukt abfiltriert und der Niederschlag mit wenig heißem Wasser nachgewaschen. Aus dem Filtrat ließ sich das Nitrat des Monamins durch festes Natriumnitrat aussalzen. Dasselbe, ein undeutlich kristallinischer, roter Niederschlag, wurde in heißem Wasser gelöst, filtriert und durch Zusatz von Platinchlorwasserstoff in das Chloroplatinat verwandelt. Dieses, ein in Wasser wenig lösliches, dunkelrotes Pulver, wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.



Die Ausbeute an dem Monamin war zu gering, um ein eingehenderes Studium zu erlauben. Es scheint nicht oder nur sehr schwach zu fluorescieren.

Lausanne, 12. Januar 1912. Organisches Laboratorium der Universität.

36. Rudolf Pummerer und Gustav Dorfmüller: Einiges über Iso-phthalanil.

[Mitteilung aus dem Labor. der Kgl. Bayr. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 19. Januar 1912.)

1. Umlagerung von Iso-phthalanil in Phthalanil.

Van der Meulen¹⁾ hat nach der Methode von Hoogewerff und van Dorp durch Erwärmen von Phthalanilsäure mit Acetylchlorid Iso-phthalanil (I.) dargestellt, das sich beim Erhitzen auf 250° allmählich in das symmetrische Phthalanil (II.) umlagert:



Wir haben gefunden, daß diese Isomerisation schon sehr rasch bei gewöhnlicher Temperatur eintritt, wenn man das feingepulverte Isoanil mit starker Kaliumcarbonatlösung schüttelt. Das schwach grünlichgelbe Isoanil (Schmp. 116°) begann schon nach wenigen Minuten heller zu werden, nach 5 Stunden war eine Probe von 0.1 g, die mit 15 ccm einer 44-prozentigen Lösung geschüttelt worden war, vollkommen weiß geworden und zum größten Teil in

¹⁾ R. 15, 282 [1896].

Phthalanil verwandelt (Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 207°, Mischprobe).

Anders verläuft die Einwirkung von verdünnter (5-prozentiger) Kaliumcarbonatlösung auf Isophthalanil. Nach mehrtägigem Schütteln trat zum großen Teil Lösung ein unter Bildung von Phthalanilsäure, die aus der filtrierten Flüssigkeit bei Säurezusatz in reinem Zustand ausfiel (Schmp. 168°). Der geringe unglöste Anteil war ein Gemisch von Isoanil und Anil. Phthalanil wird unter den gleichen Bedingungen nicht aufgespalten, es kann somit hier nicht Zwischenprodukt sein. Der Reaktionsverlauf ist also in verdünnter Carbonatlösung prinzipiell verschieden von dem in konzentrierter, wo nur Umlagerung und gar keine Aufspaltung zu beobachten ist. Kalilauge wirkt in jeder Konzentration aufspaltend.

Es erscheint uns überflüssig, die Formulierung dieser Isomerisation mit Hilfe von Zwischenkörpern zu versuchen; wir begnügen uns mit der Feststellung, daß der Übergang der labilen Isoform in das stabile Phthalanil durch konzentrierte Kaliumcarbonatlösung katalytisch beschleunigt wird. Auch ohne Katalysator geht die Umlagerung in meßbarer Zeit vor sich: nach einem halben Jahr war der Schmelzpunkt eines Präparates von 116° auf ca. 150° gestiegen, und bei der Behandlung mit niedrigsiedenden Lösungsmitteln hinterblieb eine beträchtliche Menge Phthalanil.

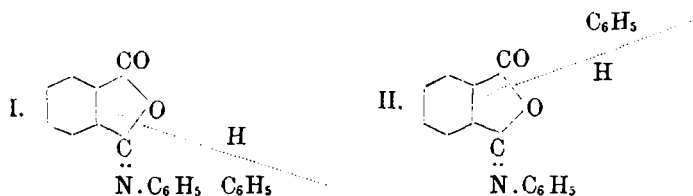
Wasser verändert das Isoanil bei dreitägigem Schütteln nicht, auch beim einstündigen Erwärmen in Petrolätherlösung (Sdp. 30—50°) wurde es unverändert wiedergewonnen. Dagegen waren nach einstündigem Kochen in trockenem Pyridin bereits geringe Mengen Phthalanil nachzuweisen. Chinolin bewirkt bei der Siedetemperatur (239°) in wenigen Minuten sehr weitgehende Umlagerung, in kochendem Nitrobenzol waren dagegen nach $\frac{1}{4}$ Stunde erst Spuren von Anil gebildet.

Versuche, etwa durch saure Mittel (konzentrierte Schwefelsäure, Essigsäureanhydrid) die entgegengesetzte Verwandlung der symmetrischen Form in das schwach basische Isomere zu erzwingen, hatten bisher keinen Erfolg.

2. Einwirkung von Iso-phthalanil auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Es hat uns interessiert zu untersuchen, ob sich ähnlich wie Phthalsäureanhydrid auch die Phthalanile mit Benzol und Aluminiumchlorid kondensieren lassen. Wie zu erwarten war, reagiert Phthalanil nicht, das Isoanil, das den Brückensauerstoff enthält, aber wohl.

Von den beiden Möglichkeiten: I. Entstehung des *o*-Benzoyl-benzoesäureanils, II. Bildung des *o*-Benzoyl-benzoesäureanilids:



tritt nur die zweite ein. Das so erhaltene Anilid ist identisch mit dem, welches durch Einwirkung von Anilin auf das Säurechlorid entsteht.

4 g Isoanil wurden mit 8 g AlCl_3 vermischt und hierzu 14 g trocknes Benzol gegeben. Es entstand zunächst eine rotgelbe Lösung, die sehr rasch unter Wärmentwicklung ein rotes Öl abschied. Es wurde etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf 50° und dann noch 3 Stunden auf 75° erwärmt, abgekühlt, das Benzol abgossen und das Öl mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Die entstandene hellgelbe Substanz ist in warmer Soda unlöslich, aus Alkohol kristallisiert sie in sechseckigen Säulen vom Schmp. $194\text{--}195^\circ$. Sie stimmten in allen Punkten mit dem in der Literatur¹⁾ beschriebenen Präparat überein, das wir nach der Vorschrift von H. Meyer¹⁾ aus dem Säurechlorid und Anilin gewonnen haben (Schmp. 196° , Mischprobe 195°).

37. Rudolf Pummerer: Über die Nichtexistenz von Pseudo-diphenylenketon und über einen neuen roten Kohlenwasserstoff.

[Aus dem Laborat. der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 19. Januar 1912.)

Geschichtliches.

Bei der Destillation von Diphensäure mit dem gleichen Gewicht Ätzkalk erhielt Fittig²⁾ neben dem gelben Fluorenon Spuren eines »roten Körpers«, den er seiner geringen Menge wegen nicht näher untersuchte. Er stellte nur fest, daß sich die Verunreinigung besonders bei starkem Erhitzen bildet, daß sich ihre Entstehung aber auch durch vorsichtiges Anwärmen nicht ganz vermeiden läßt. Die

¹⁾ M. 28, 1226 [1907].

²⁾ Fittig und Ostermayer, A. 166, 373 [1873]. Fittig und Schmitz, A. 193, 117 [1878].