

Racemats ist mehr als doppelt so gross als die des Tartrats. Geht man von den Tensionen auf die Löslichkeiten über, so repräsentirt namentlich bei einem indifferenten Lösungsmittel das Tensionsbild auch das Löslichkeitsbild; letzteres erscheint jedoch insbesondere dort stark verschoben, wo im Schosse des Lösungsmittels eine Aenderung des Molekularzustandes der gelösten Stereoisomeren eintrat.

Berlin-Wilmersdorf, 14. Juni 1904.

386. Hugo Kauffmann und Alfred Beisswenger: Ueber das 3-Aminophtalanil.

(Eingegangen am 13. Juni 1904.)

Die interessanten Thatsachen und Eigenschaften, die wir beim 3-Aminophtalimid¹⁾ auffanden, legten uns nahe, auch das 3-Aminophtalanil herzustellen. Zu diesem Zwecke führten wir zunächst 3-Nitrophtalsäure in ihr Anilid, dieses in das Anil und schliesslich Letzteres durch Reduction in die gewünschte Verbindung über.

3-Nitrophtalanilid. Dieses Anilid wurde schon von Chambers²⁾ durch Einwirkung von 3-Nitrophtalylchlorid auf Anilin gewonnen. Wir erhielten es durch vierstündiges Erhitzen der 3-Nitrophtalsäure mit der vierfachen Gewichtsmenge Anilin. Das Reactionsproduct wurde zur Entfernung des überschüssigen Anilins mit verdünnter Salzsäure in der Kälte ausgezogen und der Rückstand aus Alkohol krystallisirt. Die Verbindung schmolz unter Zersetzung bei 209—210°. Chambers giebt den Schmp. 211—212° (unter Zersetzung) an.

Die Reaction ist keine glatte und die Ausbeute keine befriedigende. Wie auch bei der Herstellung des 3-Nitrophtalimids³⁾ beobachteten wir, dass die Nitrogruppe in Mitleidenschaft gezogen wird. In welchem Sinne die Nitrogruppe reagirt, haben wir nicht weiter verfolgt, doch konnten wir die Bildung von Aminoazobenzol leicht nachweisen. Concentrirt man nämlich den stark roth gefärbten, salzsäuren Auszug des Reactionsproductes, so krystallisirt nach dem Erkalten das Chlorhydrat des Aminoazobenzols mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften aus.

3-Nitrophtalanil. Das Anil wurde nach Angabe von Chambers⁴⁾ durch zweistündiges Kochen des Anilides mit der 15-fachen

¹⁾ Diese Berichte 36, 2494 [1903].

²⁾ Chem. Centralbl. 1903, II, 430.

³⁾ Diese Berichte 36, 2496 [1903].

⁴⁾ loc. cit.

Menge Eisessig bereitet. Aus Alkohol krystallisirt, schmilzt die Verbindung bei 138° (Chambers 135°).

3-Aminophtalanil. Die Reduction des Anils verursachte anfangs Schwierigkeiten, da bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure die Reduction leicht zu weit, vermuthlich zu einem Aminophtalimidin¹⁾ geht.

Gute Resultate erhielten wir, als die Reduction mit Eisenpulver in Eisessiglösung vorgenommen wurde.

Das Nitrophtalanil wird in der 25-fachen Gewichtsmenge Eisessig gelöst und in die siedende Lösung nach und nach Eisenpulver eingetragen. Die Flüssigkeit färbt sich zunächst dunkelbraun und verdickt sich nach einiger Zeit ganz plötzlich zu einem steifen, hellgrauen Brei. Man verdünnt nun mit Wasser, worauf der Brei unter Zurücklassung gelber Flocken verschwindet. Diese Flocken sind das gesuchte Aminophtalanil, im wesentlichen nur noch durch etwas Eisenpulver verunreinigt. Durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure erhält man es in langen, gelben Nadeln vom Schmp. 180—186°. Die Ausbeute ist nahezu die theoretische.

Der Körper lässt sich auch direct aus dem Anilid ohne Isolirung des Anils gewinnen. Man kocht das Anilid zwei Stunden lang mit Eisessig, trägt nach Ablauf dieser Zeit das Eisenpulver ohne weiteres ein und nimmt die Verarbeitung in der oben beschriebenen Weise vor.

Die Substanz ist leicht löslich in Eisessig, mässig in Alkohol, schwer in Benzol und Ligroin, nahezu unlöslich in Wasser. Aus Benzol krystallisirt, schmilzt sie bei 185—187°.

Die Lösungen fluoresciren, ähnlich wie das 3-Aminophtalimid, je nach der Natur des Lösungsmittels grün bis blauviolett.

0.1789 g Sbst.: 0.4627 g CO₂, 0.0682 g H₂O. — 0.1977 g Sbst.: 21.0 ccm N (18°, 747 mm).

C₁₄H₁₀O₂N₂. Ber. C 70.53, H 4.20, N 11.76.

Gef. » 70.54, » 4.23, » 12.05.

Die Verbindung löst sich in Mineralsäuren farblos und ohne Fluorescenz, die Lösung lässt sich diazotiren und mit Naphtolen kuppeln.

Mit Essigsäureanhydrid, auch schon mit Eisessig, acetylirt sich das 3-Aminophtalanil sehr leicht. Das Acetylderivat krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 191°. Seine Lösungen fluoresciren nicht.

0.1688 g Sbst.: 15.3 ccm N (17°, 732 mm).

C₁₆H₁₂O₃N₂. Ber. N 10.00. Gef. N 10.12.

¹⁾ Wir erhielten einen weissen Körper vom Schmp. 178—179°, mit dem wir uns aber nicht weiter befassten.

Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure wird das Acetylderivat verseift. Beim Verdünnen mit Wasser tritt dann die Fluorescenz des Aminophthalanils wieder auf.

Die leichte Acetylirbarkeit des 3-Aminophthalanils muss überraschen, da bei der Darstellung dieser Verbindung die Reduction in siedender Eisessiglösung vorgenommen wird und dabei die Bildung eines Acetylderivates nicht eintritt. Es spricht dies dafür, dass das Aminophthalanil in der Reduktionsflüssigkeit weder als solches, noch als Acetat vorhanden ist und erst durch den Zusatz von Wasser in freier Form ausgeschieden ist.

Stuttgart, 16. Juni 1904. Techn. Hochsch., Lab. f. allg. Chem.

387. Hugo Kauffmann und Alfred Beisswenger:

Ueber Fluorescenz.

Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols.

[V. Mittheilung.]

(Eingegangen am 18. Juni 1904.)

Wie wir bei der Beschreibung der physikalischen Eigenschaften des 3-Aminophthalimids¹⁾ hervorhoben, ändert dieser Stoff je nach der Natur des Lösungsmittels Fluorescenz und Farbe. In dissociirenden Lösungsmitteln wie Wasser, Alkohol herrscht grüne Fluorescenz und stark gelbe Farbe, in associirenden dagegen, etwa Benzol oder Ligroin, violette Fluorescenz und schwach gelbe Farbe.

Wir sprachen die Vermuthung aus, dass dieser auffallende Wechsel der optischen Eigenschaften dieses Stoffes durch Tautomerie bedingt sei. Weitere Nachforschungen haben ergeben, dass die Erscheinung mit Tautomerie nichts zu thun hat, dass vielmehr für das Auftreten derselben Zustandsänderungen im Benzolring verantwortlich zu machen sind.

Die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche erbringen den experimentellen Beweis für diese Auffassung. Der Beweis stützt sich auf die Feststellung nachstehender drei Punkte:

1. Der Fluorescenzwechsel ist eine allgemeine Eigenschaft fluorescirender Amine.

2. Verhinderung etwa möglicher Tautomerie durch Einführung von Alkylen oder Arylen hebt den Fluorescenzwechsel nicht auf.

3. Das Molekulargewicht ist in associirenden Lösungsmitteln das Einfache.

¹⁾ Diese Berichte 36, 2494 [1903].