

448. A. Eibner und H. Merkel: Zur Constitution des Chinophtalons: Ueber die Alkaliverbindungen desselben und seines Isomeren.

[Mitth. aus dem organisch-chemischen Laborat. der techn. Hochsch. München.]

(Eingegangen am 1. April 1904.)

Während Traub¹⁾ annahm, dass Chinophtalone von anorganischen Basen nicht verändert werden, erwähnt zuerst G. Schultz²⁾, dass sie mit Alkalien Salze bilden, die jedoch schon durch Wasser zerlegt werden. Die Chinophtalone besitzen demnach schwach sauren Charakter. Später machte Bamberger³⁾ darauf aufmerksam, dass es eine allgemeine Eigenschaft dieser Körperklasse ist, mit Alkalien unter Bildung rothgefärbter Verbindungen zu reagiren. Eibner und Lange⁴⁾ fanden dann, dass zwar das trockne Chinophtalon beim Zusammenbringen mit kalten Laugen kaum verändert und auch bei längerem Erhitzen damit nur unvollständig in die rothen Alkaliverbindungen verwandelt wird, dass es sich dagegen, mit Natronlauge versetzt, auf Zusatz von wenig Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort in eine feurigrothe, anscheinend einheitliche Masse verwandelt. Besser erhält man diese Substanz durch Kochen von Chinophtalon mit einer Lösung von Natriumalkoholat, bis in dem entstandenen Niederschläge unter dem Mikroskop kein Chinophtalon mehr nachweisbar ist, oder rascher durch Auflösen von metallischem Natrium in einer Suspension von Chinophtalon in Alkohol. Die Analysen dieses mit absolutem Alkohol gewaschenen Productes ergaben s. Z. Werthe zwischen 7.6 und 9.7 pCt. Natrium. Als Ursache dieser Differenzen erschien uns zunächst der Umstand, dass das Salz damals noch nicht krystallisirt erhalten werden konnte, und sodann die Thatsache, dass das vollkommene Auswaschen dieser Niederschläge mit Alkohol schwer zu treffen war, da jene Alkaliverbindungen schon durch Alkohole bei gewöhnlicher Temperatur theilweise oder ganz in Chinophtalon zurückverwandelt werden.

Vor einiger Zeit nahmen wir diese Versuche wieder auf und erhielten zunächst auf folgende Weise schön krystallisirte Verbindungen:

1. Natriumverbindung des Chinophtalons.

Zu einer Lösung von 1 Mol.-Gewicht Chinophtalon in absolutem Aethylalkohol fügt man bei gewöhnlicher Temperatur eine frisch bereitete Lösung von etwas mehr als 1 Atomgew. Natrium in demselben Mittel. Bei geeigneter Concentration scheidet die gelbroth gewordene Lösung erst nach einigen Minuten ein dunkel ziegelrothes Krystallpulver ab, das unter dem Mikroskop als ausserordentlich charakteristische Doppelbüschel feiner Nadeln erscheint. Durch Waschen mit absolutem Aethylalkohol, bis das Filtrat, mit Wasser versetzt, auf Lakmus nicht

¹⁾ Diese Berichte 16, 298 [1883].

²⁾ G. Schultz: Chemie des Steinkohlentheers, II. Aufl., 2, 574.

³⁾ Ann. d. Chem. 273, 315 [1893]. ⁴⁾ Ann. d. Chem. 315, 303 [1901].

mehr reagirte, und Trocknen auf Thon erhielten wir ein orangerotes Krystallpulver, dessen Gewicht über Schwefelsäure nicht abnahm.

0.4678 g Sbst.: 0.1121 g Na_2SO_4 . — 0.7490 g Sbst.: 0.1787 g Na_2SO_4 . — 0.3790 g Sbst.: 0.0986 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NNa}$. Ber. Na 7.79. Gef. Na 7.76, 7.83, 7.99.

2. Kaliumverbindung des Chinophtalons.

Die Darstellung erfolgte analog jener der Natriumverbindung. Die gelbrothe Lösung scheidet nach kurzer Zeit ein Krystallpulver ab, das zum Unterschiede von der Natriumverbindung hellorange gefärbt ist und unter dem Mikroskop als haarfeine, von einem Punkte ausgehende Nadeln erscheint.

0.4722 g Sbst.: 0.1292 g K_2SO_4 .

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NK}$. Ber. K 12.54. Gef. K 12.26.

Das Verhalten dieser Verbindung gegen Alkohole und Wasser ist jenem der Natriumverbindung analog.

Die beschriebenen Alkaliderivate des Chinophtalons sind nach den Analysen und ihren Reactionen keine carbonsauren Salze. Das einfache, durch Oeffnung des Lactonringes entstanden gedachte, wahre Salz sollte nach der Erlenmeyer'schen Regel¹⁾ die Formel

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \\ \text{COONa} \end{cases}$ haben und 7.34 pCt. Natrium enthalten.

Bei der Bildung der Alkalisalze der Fluoresceine wurde bekanntlich von Bernthsen Oeffnung des Lactonringes angenommen. Die so entstandenen Salze sind jedoch in Wasser löslich und beständig, während die Alkaliverbindungen des Chinophtalons wie erwähnt, durch dasselbe zerlegt werden. Schüttelt man nämlich das trockene rothe Pulver einer solchen bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser, so wird es rasch gelb und flockig; das Wasser enthält sodann Hydroxylionen und reagirt daher alkalisch.

Nach kurzem Auswaschen erhält man aschefreies Chinophtalon vom Schmp. 238—240°²⁾. Diese Rückbildung erfolgt wie angedeutet sogar schon langsam durch fortgesetztes Waschen mit 96-proc. Aethylalkohol, rasch und vollständig beim Digeriren mit absolutem Methylalkohol, von dem bekannt ist, dass er energischer reagirt als die übrigen Alkohole³⁾. Der hier stattfindende Vorgang kann nur durch Alkoholatbildung verursacht sein. Es ist das Natrium in diesen Verbindungen also in einer Form vorhanden, in der es von einem Alkohol angegriffen werden kann und kann daher nicht an Stelle von Carboxylwasserstoff stehen. Man darf also zunächst annehmen,

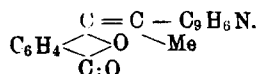
¹⁾ Diese Berichte 13, 309 [1880].

²⁾ G. Schultz fand s. Z. schon den Schmp. des Chinophtalons bei 237°.

³⁾ Vergl. u. a. die verschiedene Wirkung von Methyl- und Aethyl-Alkohol bei der Umwandlung von Benzalptalid in β -Phenylindandion: Nathanson, diese Berichte 26, 2577 [1893].

dass die Alkaliverbindungen der Chinophtalone nicht durch Aufspaltung des Lactonringes entstanden sind, umsomehr, als sie kaum roth gefärbt sein dürften, wenn dieses der Fall wäre. Wir erwähnen in Bezug hierauf noch, dass das Chinophtalonnatrium in Chloroform suspendirt, mit Brom glatt in Monobromchinophtalon übergeht.

Hiernach und wenn nicht nachfolgende Thatsachen entgegenstünden, könnte man nach älterer Schreibweise diesen Alkaliverbindungen die Formel:



ertheilen und als Grund für ihre Bildung den durch die vorhandene Doppelbindung hervorgerufenen und durch den benachbarten sauren Rest verstärkten sauren Character des Methinwasserstoffes im Chinophtalon ansehen¹⁾.

Die bemerkenswerthe Indifferenz des Chinophtalons gegen Alkalien als Carboxyl ausbildende Agentien zeigt sich auch darin, dass es sogar beim Schmelzen mit Kali zuerst nur die oben erwähnte rothe Metallverbindung liefert und erst bei weiterer Temperaturerhöhung, ohne dass Bildung einer Ketosäure als Zwischenstufe bis jetzt nachgewiesen werden konnte, unter Chinaldinbildung völlig gespalten wird. Diese Thatsache allein konnte jedoch die Auffassung des Chinophtalons als Phtalidderivat nicht erschüttern, da, wie bekannt, u. a. auch das Benzalptalid von Gabriel²⁾ beim Erhitzen mit Alkalien sich nur sehr allmählich unter Uebergang in Desoxybenzoïn-o-carbonsäure löst und das Dimethylaniliphtalein von O. Fischer³⁾ sogar erst durch 1/2-stündiges Schmelzen mit Kali zerlegt wird.

3. Natriumverbindung des Isochinophtalons.

Löst man das von dem Einen von uns entdeckte Isomere des Chinophtalons⁴⁾ in absolutem Alkohol und setzt Natriumalkoholatlösung hinzu, so entsteht bei genügender Verdünnung langsam ein dunkelziegelrothes Krystallpulver, das sich bei Betrachtung unter dem Mikroskop als identisch mit dem aus Chinophtalon erhältlichen erweist. Es bildet wie dieses die äusserst charakteristischen Doppelbüschel feiner Nadeln. Dieser Vorgang vollzieht sich bei annähernd gleichen Concentrationen beträchtlich langsamer als jener beim Chinophtalon.

0.2031 g Sbst.: 0.0497 g Na_2SO_4 . — 0.1948 g Sbst.: 0.0478 g Na_2SO_4 .
 $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NNa}$. Ber. Na 7.79. Gef. Na 7.94, 7.96.

Wenn diese Verbindung thatsächlich identisch mit dem Natriumchinophtalon war, so musste sie wie dieses bei der Behandlung mit Wasser, Alkoholen und auch verdünnten Säuren in das Chinophtalon

¹⁾ Vergl. hierzu die Erweiterung der Henrich-Thiele'schen Regel durch Feist: diese Berichte 35, 1647 [1902].

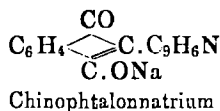
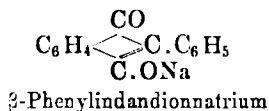
²⁾ Diese Berichte 11, 1018 [1878]. ³⁾ Diese Berichte 12, 1691 [1879].

⁴⁾ Diese Berichte 34, 2311 [1901], 35, 2297 [1902].

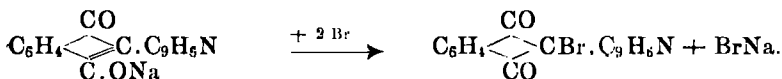
vom Schmp. 240° übergehen. Dies ist in der That der Fall. Es wird also das Isomere des Chinophtalons durch Alkoholate in die Alkaliverbindungen des Chinophtalons verwandelt.

Nun fand bekanntlich Gabriel¹⁾ eine Methode zur Umwandlung von Phtaliddervaten in Indandione mittels welcher Nathanson²⁾ u. a. aus dem farblosen Benzalphtalid die intensiv rothe Natriumverbindung des β -Phenylindandions erhielt. Diese Umwandlungen vollzogen sich stets nur durch Anwendung von Alkoholaten. Aus den erhaltenen Alkaliverbindungen konnte Gabriel sodann durch Zusatz von verdünnten Säuren die betr. Indandione selbst als die beständigen Umwandlungsproducte der Phtalide in freier Form leicht erhalten.

Die Umwandlung des Isochinophtalons in Chinophtalon mittels Alkoholaten gleicht so sehr der erwähnten Gabriel'schen Reaction, dass hieraus der Schluss gezogen werden darf, das Isochinophtalon sei ein Phtalidderivat (Chinaldyphtalid) und das lange bekannte Chinophtalon von Jacobsen und Reimer ein Indandion (Chinolyndandion). Seine Natriumverbindung besäße sodann nicht die oben angegebene Constitution, sondern, wie jene des β -Phenylindandions, die symmetrische:



nach welcher beide Complexe als *Pseudosäuren* erscheinen. Der Uebergang des rothen Chinophtalonnatriums in das fast farblose Monobromchinophtalon (Schmp. 179°), kann so formulirt werden:



Die Bildung von Chinophtalonnatrium aus dem bei 241° schmelzenden Chinophtalon von Jacobsen und Reimer ist also keine Umwandlungsreaction im Sinne der Gabriel'schen. Sie muss sich daher auch ohne Alkohol und wie die des Natracetessigesters auch ohne Gegenwart von Wasser vollziehen können. Dies ist thatsächlich der Fall. Löst man einerseits trocknes Chinophtalon in Benzol oder alkoholfreiem Chloroform, so fällt wässriges Alkali sofort das rothe Salz. Andererseits erhält man dieselbe Verbindung unter Wasserstoffentwicklung, wenn man Chinophtalon in trockenem Benzol oder Xylol löst und Natrium zusetzt. Die Bildung des Chinophtalonnatriums aus

¹⁾ Diese Berichte 26, 951 [1893].

²⁾ Diese Berichte 26, 2576 [1893].

Chinophtalon findet also ohne Ringöffnung und ohne Umlagerung¹⁾ statt. Es wird nur der Methinwasserstoff gegen Metall ersetzt, worauf dieses an den Sauerstoff wandert. Alkoholate etc. wirken nur deshalb rascher als wässrige Alkalien, weil sie das Metall in leichter übertragbarer Form enthalten als Letztere.

Die Aehnlichkeit zwischen den Alkaliverbindungen des Chinophtalons und jenen des Phenylindandions ist unverkennbar. Beide bilden sich unter so starker Aenderung der Farbe der ursprünglichen Substanzen, dass bei dieser Bildung auf eine Structuränderung geschlossen werden darf. Aus beiden lassen sich die ursprünglichen neutralen Substanzen durch Säuren unverändert zurückgewinnen. Es sind also beide Stoffe Pseudosäuren. Ihre Verschiedenheit liegt in der verschiedenen Stärke der Bindung des Alkalimetalles. Phenylindandionnatrium ist gegen Wasser beständig und leicht löslich darin;

der Rest $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \text{C} \cdot \text{O} \end{array}$ ist also ein stark gefärbtes complexes Ion. Das

Chinophtalonnatrium dagegen wird, wie erwähnt, durch Wasser hydrolytisch zerlegt. Das Chinophtalon lässt sich also mittels der Alkaliverbindungen nicht ionisiren; in ihm ist daher das Metall schwächer gebunden als im Phenylindandionnatrium, d. h. das Chinophtalon ist die schwächere der beiden Pseudosäuren. Die Verschiedenheit beider Körper in Bezug auf die Reaction mit Alkoholaten bzw. Alkalien ist demnach keine principielle, sondern nur graduelle und die geringere Acidität des Chinophtalons durch den Chinolinrest bedingt.

Nach inzwischen fortgesetzten Versuchen des Einen von uns kann die im Titel genannte Reaction in der That als den Phtalonen allgemein²⁾ zukommend betrachtet werden. Die Farbstoffe aus *o*- und *p*-Methyl-, *o, p*-Dimethyl-, *o, p, ana*-Trimethyl- und β -Naphto-Chinaldin liefern sämmtlich rothe Alkaliverbindungen, welche in ihren Eigenschaften nur geringe graduelle Unterschiede aufweisen. Man erkennt also einen gelben Farbstoff als Phtalon, indem man ihn mit Alkoholat, oder auch alkoholischem Alkali bei gelinder Wärme digerirt. Färbt er sich tief ziegelroth, und wird aus der so entstandenen Alkaliverbindung durch viel Wasser oder verdünnte Säuren der ursprüngliche Farbstoff regenerirt, so ist derselbe als Phtalon charakterisirt. Die Grenzen dieser Reaction sollen ermittelt werden.

Dass das bei 187° schmelzende »Isochinophtalon« sich gegen wässriges Alkali ganz verschieden vom Chinophtalon verhält, wird in der folgenden Abhandlung gezeigt werden.

¹⁾ Wäre die Reaction des bekannten Chinophtalons mit Alkoholaten eine Umlagerungsreaction nach Gabriel, dann dürfte aus dem Chinophtalonnatrium nicht Chinophtalon zurückgewonnen werden, sondern es müsste ein Isomeres desselben entstehen. Vergl. Ann. d. Chem. 315, 346 [1901].

²⁾ Vergl. die eingangs erwähnte Abhandlung von Bamberger.

Vorstehende Resultate wurden im Sommer 1902 erhalten und aus äusseren Gründen bis jetzt zurückgehalten¹⁾. Eine auf die Umwandlung von Isochinophtalonen in Chinophtalone sich stützende von A. Eibner ausgearbeitete Methode der Reindarstellung von Chinophtalonen wurde am 8. April 1904 zum Patente angemeldet.

Hrn. Professor J. Thiele spreche ich für gütige Rathschläge auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank aus.

A. Eibner.

449. A. Eibner und K. Hofmann: Zur Kenntniss der Isochinophtalone.

[Mittheilung aus dem organ.-chem. Laborat. der techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 23. April 1904.)

I. Aufspaltung des Isochinophtalons durch wässrige Alkalien.

Während wie in der voranstehenden Abhandlung gezeigt ist, Chinophtalone durch *wässrige* Alkalien langsam in die rothen, *unlöslichen* Metallverbindungen verwandelt werden, geht das von dem Einen von uns aufgefundene, bei 187° schmelzende Isomere des Chinophtalons²⁾ durch längeres Kochen mit überschüssigem wässrigem Alkali allmählich mit goldgelber Farbe *in Lösung*. Die Aehnlichkeit dieses Vorganges mit dem Uebergang des Gabriel'schen Benzalptalides in Desoxybenzoïn o-carbonsäure³⁾ ist unverkennbar. Die entstandene Verbindung besitzt die Eigenschaften einer Aminosäure. Essigsäure fällt sie aus der alkalischen Lösung in leuchtend gelben Flocken, die sich in Mineralsäuren farblos lösen und auf Zusatz von essigsaurem Natrium wieder gelb ausfallen. Durch Lösen in Aceton, Kochen mit Thierkohle und Ausspritzen mit Wasser erhält man die gebildete Säure in leuchtend gelben, gut ausgebildeten, prismatischen Krystallen, die bei 155° unter Gasentwicklung zu einer rothbraunen Flüssigkeit schmelzen. Die Säure ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton, mässig in Alkohol, schwer in Aether und unlöslich in Petroläther. Von Alkalien und Ammoniak wird sie spielend, von

¹⁾ Vergl. A. Eibner, Zur Kenntniss der Phtalone, diese Berichte 36, 1860 [1903].

²⁾ Diese Berichte 34, 2311 [1901]; A. Eibner und Merkel, diese Berichte 35, 2297 [1902].

³⁾ Gabriel und Michael, diese Berichte 11, 1019 [1878].