

zeigt, dass die Isochinophtalone farbschwächer sind als die betreffenden Chinophtalone, und dass die Schmelzpunkte der Ersteren fast stets niedriger sind als die der Letzteren. Ueber die bei den Isochinophtalonen vorkommenden Krystallformen soll noch Näheres ermittelt werden¹⁾.

Sämmtliche hier genannte Isochinophtalone werden beim Erwärmen mit ätzenden Alkalien zu den betreffenden Ketosäuren aufgespalten, und diese geben mit Diazoniumchlorid die rothen Formazylverbindungen. Diese Reaction ist so ausserordentlich scharf und leicht auszuführen, dass sie als *Erkennungsreaction* für Isochinophtalone dienen kann.

450. A. Eibner und K. Hofmann:

Weitere Beiträge zur Kenntniss der Chinophtalone, Isochinophtalone und Chinophtaline.

[Mittheilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Kgl. technischen Hochschule München.]

(Eingegangen am 23. April 1904.)

Nachdem wir in der voranstehenden Mittheilung zeigen konnten, dass das Isochinophtalon wegen seiner Aufspaltung zur Chinolylacetophenoncarbonsäure mittels ätzender Alkalien höchst wahrscheinlich asymmetrisch constituirt ist, gewinnt die von dem Einen von uns entdeckte Umwandlung des Isochinophtalons in Chinophtalon durch Alkoholate wesentlich an Bedeutung in Bezug auf die daraus zu folgernde Annahme der symmetrischen Structur des Letzteren. Es erschien indess wünschenswerth, auch directe Beweise hierfür aus den Reactionen des Chinophtalons selbst zu erhalten. Als Indandion musste diese Verbindung Ketonnatur aufweisen. Es wurde jedoch schon früher²⁾ erwähnt, dass bisher zwar ein Anilinderivat, aber u. a. kein Oxim des Chinophtalons erhalten werden konnte und daher seine Ketonnatur nicht stark ausgeprägt zu sein scheint. Vor kurzem gelang es uns dagegen, auf einem Umwege auch ein Monophenylhydrazon zu erhalten.

Erwärmt man Chinophtalon mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade, so tritt zwar nach einiger Zeit heftige Reaction unter Bildung einer fuchsinrothen Masse ein, wir konnten jedoch bisher aus dem Reactionsproducte keinen anderen krystallisirten Körper erhalten als unverändertes Chinophtalon. Inzwischen fand der eine von uns, dass ein Hydrazon sehr glatt aus dem Anilchinophtalon erhalten werden kann, und es wurden erstere Versuche daher einstweilen zurückgestellt.

¹⁾ Vergl. die beiden Krystallformen des Isochinophtalons, diese Berichte 35, 2298 [1902].

²⁾ Ann. d. Chem. 315, 303 [1901].

I. Monophenylhydrazon des Chinophtalons.

Erhitzt man Anilchinophtalon mit überschüssigem Phenylhydrazin kurze Zeit auf einer Asbestplatte, so färbt sich die geschmolzene Masse unter lebhafter Reaction fuchsinroth; gleichzeitig tritt Ammoniak auf. Man erwärmt zur Vollendung der Einwirkung noch 1 Stunde auf dem Wasserbade, zieht die erkaltete Masse so lange mit sehr verdünnter Salzsäure aus, bis im Filtrate kein Phenylhydrazin mehr nachweisbar ist, löst den dunkelrothbraunen Rückstand in Chloroform, kocht mit Thierkohle auf und versetzt das Filtrat mit Alkohol. Nach einiger Zeit fällt das gebildete Hydrazon in prachtvollen, dunkelrothen Nadeln und breiten Lamellen aus. Es schmilzt bei 206° , giebt die Bülow'sche Reaction und wird nur bei längerem Kochen mit concentrirter Salzsäure theilweise verseift, vollständig jedoch durch Einschliessen bei 210° , wobei Chinophtalon und *p*-Phenylendiamin¹⁾ entstehen. Die Verbrennungen wurden mit Bleichromat ausgeführt.

0.1381 g Sbst.: 0.4026 g CO_2 , 0.0642 g H_2O . — 0.1220 g Sbst.: 13 ccm N (18° , 717 mm). — 0.1400 g Sbst.: 13 ccm N (17.5° , 717 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$. Ber. C 79.34, H 4.68, N 11.57.

Gef. » 79.50, » 5.16, » 11.65, 11.75.

Die Bildung dieses Monohydrazons erfolgt, indem der Anilinrest des Anilchinophtalons durch den Phenylhydrazinrest verdrängt wird, eine Reaction, welche zeigt, dass Anile schwächer sein können als Hydrazone. R. von Walther²⁾ machte zum ersten Male auf diese Reaction durch Ueberführung des Benzylidenanilins in Benzalphenylhydrazon aufmerksam.

Es gelang uns bisher weder durch Erhitzen des Chinophtalonphenylhydrazons mit Phenylhydrazin oder mit Anilin, noch durch Einwirkung von Hydroxylamin auf das Anil- oder Phenylhydrazon-Derivat Producte zu erhalten, die den directen Nachweis des Vorhandenseins zweier Ketogruppen im Chinophtalon hätten erbringen können. Es werden jedoch weitere Versuche in gedachter Richtung angestellt³⁾.

II. Bromderivate des Isochinophtalons.

Nachdem der Eine von uns in Gemeinschaft mit H. Merkel die Zusammensetzung der Bromderivate des Chinophtalons⁴⁾ ermittelt

¹⁾ Vergl. Ueberführung von Phenylhydrazin in *p*-Phenylendiamin: Thiele, diese Berichte 28, 1538 [1895].

²⁾ Diese Berichte 35, 1656 [1902].

³⁾ In Gemeinschaft mit Hrn. R. Röhler erhielt der Eine von uns vor kurzem Dianile des Chinophtalons und dreier Homologen.

⁴⁾ Diese Berichte 35, 2300 [1902].

hatte, studirten wir die entsprechenden Derivate des Isochinophtalons, worüber in diesen »Berichten« schon kurze Mittheilung erfolgt ist¹⁾, vor kurzem eingehender und nahmen besonders auf die eventl. Entstehung eines wenig gefärbten Dibromides Rücksicht, welches die Anwesenheit einer activen Kohlenstoffdoppelbindung im Isochinophtalon ebenso sicher bewiesen haben würde, als die später zu erwähnende Permanganatprobe.

Versetzt man eine Lösung von 1.5 g Isochinophtalon in 40 g Chloroform mit 1 g Brom, gelöst in 30 g Chloroform, so scheidet sich ein ziegelrother krystallinischer Niederschlag ab, der durch schweflige Säure gelb wird, aber sodann noch Brom zurückhält; er ist also ein Perbromid und enthält ausserdem noch Brom in festerer Bindung. Durch Ammoniak wird er jedoch ganz entbromt, denn die Lösung des Rückstandes in Chloroform setzt auf Zusatz von Alkohol die bekannten halogenfreien Rhomben des Isochinophtalons vom Schmp. 187° ab. Aus dem Filtrate von diesem Perbromide scheidet sich jenes in lachsfarbenen Nadeln krystallisirende Product ab, in welchem seiner Zeit Eibner und Merkel annähernd 1 Mol. Brom fanden. Wir ermittelten, dass auch dieses Derivat noch zum Theil Perbromid ist.

Verwendet man dagegen auf 1.5 g Isochinophtalon nur 0.4 g Brom, so vermeidet man die Bildung des rothen Perbromides fast ganz, und aus dem Filtrate davon fällt das einfache Bromderivat langsam in Form von hellgelben Nadeln aus, die bei 170° Brom abgeben, dunkelgelb werden und bei 275° schmelzen.

0.2178 g Sbst.: 0.1138 g AgBr. — 0.2356 g Sbst.: 0.1248 g AgBr.

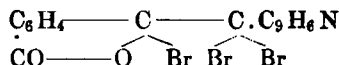
$C_{18}H_{10}NO_2Br$. Ber. Br 22.73. Gef. Br 22.22, 22.54.

Dieses Bromderivat ist also Monobromisochinophtalon. Erwärmt man es mit verdünntem Ammoniak, so wird es fast weiss, dann rasch wieder gelb und erweist sich sodann als entbromt. Durch Umkrystallisiren aus Chloroform-Alkohol erhält man die bei 187° schmelzenden Rhomben des Isochinophtalons.

Das Isochinophtalon reagirt also auf Brom ganz ähnlich wie Chinophtalon. Es bildet wie dieses ein Perbromid, das zugleich Monosubstitutionsproduct ist. Der Unterschied liegt in den Eigenschaften der beiden letzteren Derivate. Während nämlich das Monobromchinophtalon beim Schmelzen und Erwärmen mit verdünntem Ammoniak unverändert bleibt, giebt das Monobromisochinophtalon in beiden Fällen Brom ab. Der Methinwasserstoff des Isochinophtalons ist also noch beweglicher als der des Chinophtalons. Dieses Verhalten ist vollkommen verständlich, wenn man Ersteres als Phtalid-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 53, 433 (455) [1896].

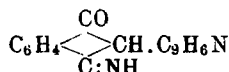
derivat betrachtet, da jenes Wasserstoffatom sich dann in der Nähe einer Kohlenstoffdoppelbindung befindet. Dass das Isochinophtalon nicht im Stande ist ein wenig gefärbtes Tribromid von der Formel



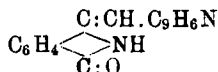
zu bilden, kann nicht überraschen, da längst bekannt ist, dass Kohlenstoffdoppelbindungen unter bestimmten Bedingungen Halogene nicht addiren¹⁾. Die Resultate der Einwirkung von Brom auf Isochinophtalon sprechen also durchaus nicht zu Ungunsten seiner Auffassung als Phtalidderivat.

III. Zur Constitution des β -Chinophtalins.

Es giebt, wie bekannt, zwei isomere Ammoniakderivate des Chinophtalons. Das Erste wurde von Jacobsen und Reimer durch Erhitzen von Chinophtalon mit alkoholischem Ammoniak in Form tief roth gefärbter Blättchen erhalten und von A. Eibner und O. Lange¹⁾ α -Chinophtalin genannt. Nachdem die symmetrische Constitution des Chinophtalons kaum mehr fraglich sein dürfte, muss diesem Ammoniakderivate die Formel



zukommen. Seine tiefe Farbe verräth die vorhandene Azomethinbindung. Das zweite Chinophtalin entsteht aus Phtalimid und Chinaldin bei Gegenwart von Chlorzink und wurde seiner Zeit von A. Eibner und O. Lange genauer untersucht. Als Derivat des unzweifelhaft symmetrischen Phtalimids musste dieses in blassgelben, grünstichigen, derben, bei 213° schmelzenden Prismen krystallisierende Derivat, das sich schon durch die Krystallform als Phtalidabkömmling kennzeichnet, die Formel



haben, d. h. ein Ammoniakderivat des Isochinophtalons sein. Wir suchten directe Beweise für diese Auffassung zu erbringen:

1. Bromirung des β -Chinophtalins.

Löst man 2 g β -Chinophtalin in 50 g Chloroform und giebt 1 g Brom in 30 g Chloroform langsam zu, so fällt bald ein dunkelziegelrother Niederschlag aus, dem mittels schwefliger Säure und Ammoniak

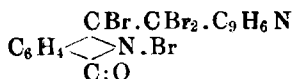
¹⁾ Vergl. u. a. Liebermann, diese Berichte 28, 144 [1895]; Biltz, Ann. d. Chem. 296, 231 [1897]; Auwers, ebenda S. 234; Riedel, Journ. für prakt. Chem. [2] 54, 542 [1896]; Fulda, Monatsh. f. Chem. 20, 712 [1899]; Bistrzycki und Stelling, diese Berichte 34, 3081 [1901].

alles Brom entzogen werden kann, sodass β -Chinophtalin vom Schmp. 213° zurückgewonnen wird. Er ist also ein Perbromid. Das hellgelbe Filtrat hiervon scheidet nach einiger Zeit *weisse* bis *blassgelbe* Nadeln ab. Durch Waschen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Chloroform erhält man *farblose*, bei 78° schmelzende Prismen, die sich schon bei 90° unter Bildung von Bromdampf zersetzen und auch bei längerem Liegen an der Luft allmählich gelblich werden. Diese Verbindung enthält den Phtalsäure- und den Chinaldin Rest.

0.1477 g Sbst.: 0.1876 g AgBr. — 0.2226 g Sbst.: 0.2830 g AgBr.

$C_{13}H_{10}N_2OBr_4$. Ber. Br 54.24. Gef. Br 54.05, 54.01.

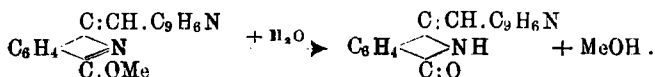
Dieses Bromderivat des β -Chinophtalins enthält also 4 Atome Brom. Da es *farblos* ist, kann es kein Perbromid sein und nur die Constitution:



besitzen; seine Existenz liefert den directen Beweis, dass dieses Phtalin die asymmetrische Form besitzt und eine gegen Halogene active Kohlenstoffdoppelbindung ausserhalb der Kerne enthält. Das vierte Atom Brom kann nur am Stickstoff sitzen. Hierüber und über die Entbromung dieses Tetrabromides s. u.

2. Aufspaltung des β -Chinophtalins zur Chinolyl-acetophenon-*o*-carbonsäure.

Wir bemühten uns, den Beweis der asymmetrischen Constitution des β -Chinophtalins auch dadurch zu erbringen, dass wir es durch Alkali zur selben Ketosäure aufzuspalten versuchten, die wir aus Isochinophtalon erhalten hatten. Dies gelingt jedoch begreiflicher Weise nicht mit wässrigem und auch nicht mit alkoholischem Alkali; sogar beim Eindampfen und Erhitzen mit demselben auf 200° bildet sich der Hauptsache nach nur das *orange gelbe* Alkalisalz des β -Chinophtalins, welches durch Wasser zerlegt wird.



Leicht jedoch erfolgt die Aufspaltung in folgender Weise:

Erwärmt man das Tetrabrom- β -chinophtalin mit Ammoniak, so verliert es einen Theil des Broms, indem es sich aufbläht und röthliche Farbe annimmt. Kocht man nach dem Abgiessen des Ammoniaks mit Natronlauge und etwas Alkohol kurze Zeit, so erhält man eine goldgelbe Lösung. Man erzielt dieses Resultat auch einfacher durch Kochen des Tetrabromides mit Natronlauge. Versetzt man nun die auf die eine oder andere Weise erhaltene goldgelbe Lösung mit Diazoniumchlorid, so färbt sie sich sogleich roth und lässt nach einiger

Zeit einen rothen, krystallinischen Niederschlag fallen, der sich als identisch mit dem aus Chinolylaceto-phenoncarbonsäure erhaltenen erwies. Es besteht also kein Zweifel, dass durch Aufspaltung des Tetrabrom- β -chinophtalins mit Alkalien die Chinolylaceto-phenoncarbonsäure entsteht; mit anderen Worten, dass dieses Chinophtalin ein Phtalidderivat ist.

Zur künftigen Nomenclatur des Chinophtalons ist Folgendes zu erwähnen. Der Name »Isochinophtalon« für das von mir entdeckte Chinaldylenphtalid ist ein Hilfsname, der nach Aufklärung der Constitution dieser Verbindung um so mehr fallen gelassen werden muss, als er zu Missdeutungen der Art Anlass geben könnte, es seien die Isochinophtalone Derivate des Isochinaldins. Die wissenschaftlichen Namen »Chinolyindandion« für das Chinophtalon von Jacobsen und Reimer und Chinaldylenphtalid¹⁾ für das Isochinophtalon von A. Eibner erscheinen für diese in der Technik eine Rolle spielenden Stoffe zu complicirt, und es sind kürzere Benennungen wünschenswerth. Man könnte das neue Isomere und seine Homologen etwa Chinophtalide nennen und für das alte den Namen Chinophtalon belassen. Hiermit wäre ersteres als Phtalid und letzteres als »Dion« hinreichend gekennzeichnet. Sinngemäss wäre dann als »Chinophtalin« das Ammoniakderivat des bekannten Chinophtalons zu bezeichnen. Das Anhydroproduct aus Phtalimid und Chinaldin, das als Ammoniakderivat des Chinophtalids erkannt ist, wäre dann etwa »Chinophtalidin« zu benennen. Für die Praxis dürften sich jedoch nach einem Vorschlage des Hrn. Prof. Königs die Bezeichnungen »symmetrische Chinophtalone« bzw. *s*-Chinophtaline für die bekannten Chinophtalone (Indandione) und ihre Ammoniakderivate und asymm. Chinophtalone bzw. *as*-Chinophtaline für die Chinaldylenphtalide und ihre Ammoniakderivate am besten eignen.

A. Eibner.

451. A. Eibner und K. Hofmann: Zur Frage der Existenz des Isopyrophtalons.

[Mittheilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule München.]

(Eingegangen am 14. Juli 1904.)

Die in diesen Berichten 36, 1653 [1903] erschienene Abhandlung von Hrn. H. von Huber »Ueber Pyrophtalone und Isopyrophtalone«²⁾ ergab Resultate, welche dem Einen von uns die immerhin zu erwartende, weitgehende Analogie dieser Verbindungen mit den

¹⁾ Name eingeführt von G. Schultz.

²⁾ H. von Huber, Inaug.-Dissert., Breslau 1903, vergl. auch A. Eibner, diese Berichte 36, 1860 [1903].