

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

Zur künftigen Nomenklatur des Chinophtalons ist Folgendes zu erwähnen. Der Name »Isochinophtalon« für das von mir entdeckte Chinadylenphtalid ist ein Hülfsname, 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 »Chinolylindandion« für das Chinophtalon von Jacobsen und Reimer und Chinadylenphtalid¹⁾ für das Isochinophtalon von A. Eibner erscheinen für diese in der Technik eine Rolle spielenden Stoffe zu complicit, 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 dürfen 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 Chinadylenphtalide 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 Isopyrophtalone²⁾ 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].

symmetrischen bzw. asymmetrischen Chinophthalonen vermissen liessen. Pyrophthalon wurde bekanntlich zuerst von Jacobsen und Reimer¹⁾ aus α -Picolin und Phtalsäureanhydrid erhalten und bisher ebenso wie das Chinophthalon fast allgemein als Phtalidderivat betrachtet. Hr. H. von Huber beschrieb ausser diesem ein aus Phtalylchlorid und α -Picolin erhaltenes Anhydrop product und schloss aus seiner Entstehung und einigen seiner Reactionen auf die asymmetrische Structur desselben und damit indirect auf die symmetrische des Pyrophthalons von Jacobsen und Reimer. Um das Folgende zu erläutern, geben wir zunächst die Hauptunterscheidungsmerkmale zwischen dem symmetrischen und asymmetrischen Chinophthalon: Ersteres entsteht bei Temperaturen über 155°, hat den höheren Schmp. (241°), krystallisiert in feinen Nadeln, wird durch Alkoholate nicht in ein Isomeres umgewandelt, sondern bildet damit nur die rothen, gegen Wasser unbeständigen Alkaliverbindungen, aus denen es leicht zurückgewonnen wird, und liefert ein rothes, krystallinisches, gegen Mineralsäuren sehr beständiges Anilderivat. Das asymm. Chinophthalon dagegen entsteht schon bei 100°, hat den niedrigeren Schmp. (187°), krystallisiert in derben Rhomben, ist durch Alkoholate in symm. Chinophthalon umwandelbar und wird beim Erwärmen mit Anilin leicht in Phtalanil und Chinaldin gespalten. Das asymm. Chinophthalon kennzeichnet sich also als das labile der beiden Isomeren.

Pyrophthalon und »Isopyrophthalon« verhalten sich dagegen nach H. von Huber wie folgt: Ersteres entsteht beim Erhitzen von α -Picolin mit Phtalsäureanhydrid im offenen Gefässe, schmilzt bei 260°, krystallisiert in goldgelben Blättchen und soll durch Anilin in Phtalanil und α -Picolin zerlegt werden. Letzteres wurde sowohl aus Phtalylchlorid und α -Picolin, als auch beim Erhitzen der Base mit Phtalsäureanhydrid im Rohr erhalten, soll bei 280° schmelzen, orangegelbe Blättchen bilden und mit Anilin ein rothes Anilderivat liefern.

Auffallend in diesen Angaben ist, dass das »Isopyrophthalon«²⁾, obwohl es als Phtalidderivat das labile Isomere sein müsste, Eigenschaften des stabilen, wie den höheren Schmelzpunkt und die Fähigkeit, ein Anilderivat zu liefern, zeigt, wogegen das Pyrophthalon, welches das stabile Isomere sein müsste, den niedrigeren Schmelzpunkt hat und gegen Anilin unbeständig sein soll. Der Versuch der Umwandlung des »Isopyrophthalons« in Pyrophthalon mittels Alkoholat, der über die Natur des Ersteren rasch Aufschluss gegeben hätte, wurde von Hrn. von Huber nicht angestellt.

¹⁾ Diese Berichte 16, 2602 [1883].

²⁾ Nach meinem Vorschlage »asymm. Pyrophthalon«.

Wir stellten zunächst »Isopyrophthalon« nach Angabe aus Phtalylchlorid und α -Picolin dar und erhielten es in rein gelben, bei 283° schmelzenden, rhombenförmigen Blättchen. Bei Behandlung mit Alkoholat lieferte es ein rothes Salz, das durch Wasser zerlegt wird. Die zurückhaltene, rein gelbe Verbindung zeigte nach dem Umkristallisiren aus Chloroform-Alkohol den unveränderten Schmp. 283° . Es hatte also durch Alkoholat keine Umwandlung dieses »Isopyrophthalons« stattgefunden, d. h. es ist kein Phtalidderivat. Beim Erhitzen mit Anilin und etwas Chlorzink gab es ein rothes, krystallinisches Anilderivat, aus dem es durch andauerndes Kochen mit Salzsäure regenerirt werden kann. Diese Reactionen sind directe Beweise dafür, dass das »Isopyrophthalon« ein Indandionderivat ist.

Als wir hierauf Pyrophthalon nach Angabe des Hrn. von Huber darstellten, fanden wir, dass es nicht bei 260° , sondern ebenfalls bei 283° schmilzt und bezüglich Farbe und Krystallform identisch mit dem »Isopyrophthalon« ist. Mit Anilin und Chlorzink erhielten wir dasselbe rothe Anil wie aus dem »Isopyrophthalon«. Von einer hierbei stattfindenden Zerlegung des Pyrophthalons unter Bildung von Phtanil konnten wir keine Anzeichen bemerken¹⁾. Naturgemäss versuchten wir, das wahre asymm. Pyrophthalon nach den beim asymm. Chinophthalon gemachten Erfahrungen zu erhalten, fanden aber zunächst, dass α -Picolin und Phtalsäureanhydrid bei 100° noch nicht auf einander einwirken. Dass bei Anwendung von Phtalylchlorid neben dem symmetrischen auch das asymmetrische Pyrophthalon entstehen kann, ist a priori verständlich. Der Eine von uns fand in den Mutterläugen vom symm. Pyrophthalon (dargestellt mittels Phtalylchlorid) eine in gelben Nadeln krystallisirende, bei ca. 195° schmelzende, in Alkalihydraten beim Erwärmen lösliche, durch Alkoholate in Pyrophthalon vom Schmp. 283° verwandelbare Verbindung. Es wird untersucht werden, ob dieser bisher nur in sehr geringer Menge erhaltene Körper das gesuchte asymm. Pyrophthalon ist.

Aus unseren Versuchen dürfte hervorgehen, dass das Pyrophthalon von Jacobsen und Reimer und das von Hrn. von Huber gefundene »Isopyrophthalon« identische Stoffe sind. In Folge Vereinbarung mit Hrn. von Huber werden wir das Gebiet der Pyrophthalone mit obiger Ausnahme nicht weiter berühren. Es sei jedoch noch auf einen charakteristischen graduellen Unterschied zwischen den Chinophthalon- und den Pyrophthalon-Alkaliverbindungen hingewiesen. Während Erstere durch warmes Wasser fast quantitativ in die freien Farbstoffe und

¹⁾ Man darf wohl annehmen, dass eine Beimengung von Phtalsäure beim Pyrophthalon des Hrn. von Huber die Bildung von Phtanil verursachte. Diese würde auch den niedrigen Schmelzpunkt seines Pyrophthalons erklären.

Alkalihydrat dissociert werden, löst sich Pyrophalonnatrium fast vollständig in warmem Wasser mit der Farbe des Bichromates auf. Die Abscheidung von Pyrophalon erfolgt erst auf Zusatz von Mineralsäure. Letzteres ist also dem Indandionnatrium viel analoger als Chinophalonnatrium, d. h. das Pyrophalon ist saurer als Chinophalon, oder mit anderen Worten: das α -Picolin ist weniger basisch als das Chinaldin. Es bewirkt also die Verbindung des Benzolkernes mit dem Pyridinring im Chinaldin Verstärkung der Basicität. Diese Thatsache dürfte wohl vorerst in die Reihe chemischer Rätsel von der Art jener der Jodoniumbasen zu zählen sein.

Anhangsweise sei erwähnt, dass Hr. R. Gäbelé¹⁾, welcher jüngst über das von dem Einen von uns schon im Jahre 1902 dargestellte *o*-Methyl-chinophalon berichtete, bei den Phtalonen Pseudomerie, bezw. Desmotropie annimmt. Es wurde hierbei nicht in Betracht gezogen, dass ein Fall wirklicher Structurisomerie in dieser Körperklasse, das »Isochinophalon«²⁾, nunmehr symmetrisches Chinophalon genannt, schon vor ca. 2 Jahren von dem Einen von uns constatirt ist. Ferner dürfte die von Hrn. Gäbelé angenommene Umwandlung des symm. Monobromides des *o*-Methylchinophalons in das asymmetrische durch Erhitzen kein Analogon in der von Auger gemachten Beobachtung des Ueberganges des asymm. Phtalimides in das gewöhnliche symmetrische durch Erhitzen haben, wie denn die Umwandlung eines asymm. Phtalidderivates in ein symmetrisches oder Indandion-Derivat, wie Gabriel zeigte, die naturgemäße Reaction ist und nicht die umgekehrte. Endlich führte Hr. Gäbelé seinen Beweis nicht zu Ende: Ein entstandenes, unsymmetrisches Bromid des *o*-Methylchinophalons musste sich durch Alkalien zur Ketosäure aufspalten lassen. Hierüber wurden Versuche nicht angestellt.

452. A. Werner und A. Egger: Zur Kenntniss des sogenannten β -Dibromphenanthrens.

(Eingegangen am 16. Juli 1904.)

Mit Ausnahme des zuerst von Hayduck³⁾ aus Phenanthrendibromid durch Bromwasserstoffabspaltung erhaltenen Monobromphenanthrens und des daraus entstehenden Dibromphenanthrens, über die sich in meiner zusammenfassenden Arbeit⁴⁾ über Phenanthrenderivate

¹⁾ Diese Berichte 36, 3913 [1903] und Inaug.-Dissert., Breslau 1903.

²⁾ Diese Berichte 34, 2311 [1901]; 35, 2297 [1902].

³⁾ Ann. d. Chem. 167, 177 [1873]. ⁴⁾ Ann. d. Chem. 321, 330 [1902].