

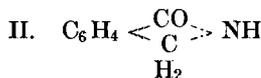
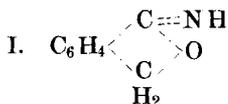
553. C. Graebe: Ueber Reduktion von Phtalimid und Phtalid.

(Eingegangen am 5. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die interessante Abhandlung von Wislicenus¹⁾ über die Reduktion des Phtalsäureanhydrids und speciell das dabei beobachtete Auftreten von Phtalid veranlassen mich, einige Resultate mitzuthellen, zu denen ich beim Reduciren des Phtalimids gelangt bin. Ich habe diese Versuche im Anschluss an diejenigen ausgeführt, welche Ame Pictet und ich²⁾ kürzlich über eine Base aus Methylphtalimid veröffentlicht haben.

Durch Zinn und Salzsäure wird Phtalimid ziemlich leicht in eine Base verwandelt, deren Analyse zu der Formel C_8H_7NO führt. Eine Dampfdichtebestimmung zeigt, dass dieselbe auch der Molekulargröße entspricht. Die Base ist in Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Wasser sehr leicht, weniger in kaltem Wasser löslich. Sie krystallisirt in Nadeln oder Säulen, schmilzt bei 150^0 und destillirt bei 337^0 (Thermometer nicht ganz in Dampf, Bar. = 730 mm). Mit den Wasserdämpfen ist sie nicht merklich flüchtig.

Die neue Base ist ihrer Zusammensetzung nach Phtalimid, in dem ein Sauerstoff durch zwei Wasserstoffe vertreten ist. Da sie sich leicht in Phtalid verwandelt und auch aus diesem Körper durch Einwirkung von Ammoniakgas bei Siedetemperatur oder durch Erwärmen mit Zinkchloridammoniak entsteht, so kann ihre Constitution wohl nur einer der beiden folgenden Formeln entsprechen:



Obwohl mir die erstere als die wahrscheinlichere erscheint, so verschiebe ich doch die nähere Untersuchung der Frage, ob der Stickstoff der Base nur mit einem Kohlenstoff oder mit beiden verbunden ist, bis zur ausführlichen Mittheilung der begonnenen Arbeit.

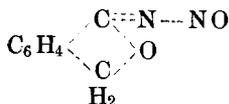
Die aus Phtalimid entstehende Base kann man als Phtalimidin oder der Beziehungen zum Phtalid wegen als Phtalidin bezeichnen. Ich ziehe letzteren Namen der Kürze wegen vor.

Unter den Reaktionen führe ich in dieser Notiz nur den besonders charakteristischen Uebergang des Phtalidins in eine Nitrosoverbindung und in Phtalid an. Ich werde die ausführliche Arbeit in Liebig's Annalen mittheilen.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2178.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1173.

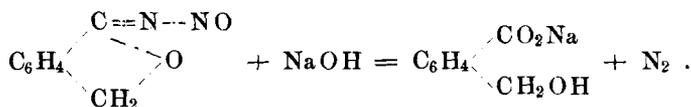
Die Nitrosoverbindung scheidet sich auf Zusatz von Natriumnitrit zu der Lösung des Phtalidins in Salzsäure in Form gelber Nadeln aus. Dieselbe ist schwer in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in heissem Alkohol und weniger in kaltem löslich; sie schmilzt bei 156°. Mit Zugrundelegung der ersteren der beiden obigen Formeln ist ihre Zusammensetzung in folgender Weise zu veranschaulichen:



Ihr Verhalten entspricht insofern den Nitrosoderivaten, dass sie die Liebermann'sche Reaktion liefert und sich wieder in die Base, sowohl durch Reduktion wie durch Erwärmen mit Salzsäure verwandeln lässt.

Auffallend ist dagegen die Zersetzung durch verdünnte Natronlauge. Schon in der Kälte und sehr stürmisch beim Erwärmen tritt Stickstoffentwicklung ein und die Substanz löst sich auf. Aus der Lösung fällt je nach der Temperatur durch Säuren Phtalid oder Oxy-methylbenzoësäure.

Die Zersetzung entspricht also folgender Gleichung:



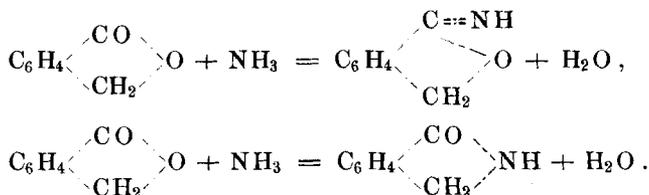
Durch eine grössere Anzahl von Versuchen ist es mir gelungen, bis zu 70 pCt. der theoretischen Ausbeute an Phtalid aus Phtalimid zu erhalten. Da letzteres quantitativ aus Phtalsäureanhydrid entsteht, so scheinen mir zur Darstellung von Phtalid obige Reaktionen das beste Verfahren zu liefern.

Ich hoffe, dass es gelingen wird, die Ausbeute noch zu steigern und da ich noch mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt bin, so theile ich die Darstellungsmethode des Phtalids nur in allgemeinen Zügen mit.

Phtalimid wird mit $1\frac{3}{4}$ Theilen Zinn und Salzsäure so lange erwärmt, bis alles gelöst ist, dann wird durch Zinkstreifen das Zinn ausgefällt, welches in diesem fein vertheilten Zustand vortheilhaft zu neuen Darstellungen dient. Zu der Lösung wird nach dem Filtriren Natriumnitrit und, wenn nöthig, etwas Salzsäure gegeben. Nach einigen Stunden hat sich die Nitrosoverbindung völlig ausgeschieden, welche ausgewaschen und noch feucht mit verdünnter Natronlauge übergossen und gelinde erwärmt wird. Die alkalische Lösung wird durch eine Säure gefällt und durch Destillation erhält man das Phtalid vollkommen rein.

Den Siedepunkt habe ich etwas höher wie Wislicenus, der 286.5° (corrig.) angiebt, gefunden. Ich habe ihn ganz im Dampf bestimmt und unter denselben Bedingungen mit Phtalsäureanhydrid und Benzophenon verglichen. Das Phtalid siedet bei 730 mm Druck bei 288° und bei 760 mm Druck bei 290°.

Das Phtalid wird durch Ammoniak, wie schon angeführt, in Phtalidin verwandelt. Diese Reaktion entspricht demnach einer der beiden folgenden Gleichungen:



Zu den Derivaten des Phtalidins gehört offenbar die von Hessert durch Erhitzen von Phtalid mit Anilin erhaltene Verbindung, welche als Phenylphtalidin zu bezeichnen ist.

Mit Hilfe des Phtalids ist es mir gelungen, die vollständige Reduktion von Phtalsäure in Orthoxytol zu bewerkstelligen. Phtalid wird verhältnissmässig glatt durch glühenden Zinkstaub reducirt und es entsteht als Hauptprodukt Orthoxytol. So lieferten 12 g Phtalid etwas über 5 g flüssiges Destillat, von denen 4 g zwischen 130—140° übergingen und aus Orthoxytol mit etwas Toluol bestanden. Bei Anwendung von 23 g Phtalsäureanhydrid traten dagegen beim Erhitzen mit Zinkstaub nur 4.4 g Destillat auf, welches fast ausschliesslich Toluol enthielt.

Baeyer giebt an, dass er beim Erhitzen von Phtalsäure das Auftreten von Bittermandelöl beobachtet habe, bei meinen Versuchen war die Reduktion vollständiger, aber es war, wie bei Baeyer's Versuch, eine Verbindung erhalten, die nur 7 Atome Kohlenstoff enthält. Ebenso hatte Berthelot die Phtalsäure mittelst Jodwasserstoff zu Toluol reducirt.

Genf, Universitätslaboratorium.