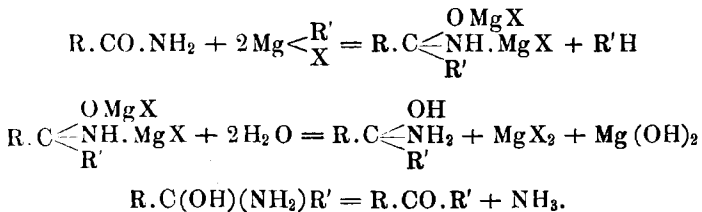


64. Franz Sachs und Al. Ludwig: Ueber die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf alkylirte Phtalimide.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 27. Januar 1904.)

Durch die Publicationen der HHrn. Béis¹⁾ und Bouveault²⁾ werden wir veranlasst, die bisherigen Resultate einer Untersuchung mitzuthellen, die wir im Sommersemester 1903 begonnen haben. Unsere ursprüngliche Absicht war, das Halogen in alkylirten Phtalimiden, z. B. dem durch den Einen von uns aufgefundenen Brommethylphtalimid, $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \rangle N \cdot CH_2Br$ ³⁾ mit Magnesium zur Reaction zu bringen und dann nach Einwirkung auf Ketone mit Hülfe der Gabriel'schen Methode z. B. zu Aminoalkoholen zu gelangen. Es war uns indessen bisher nicht möglich, weder das Brommethylphtalimid noch die ω -Monobromderivate des Aethyl- und Propyl-Phtalimides zur Reaction mit Magnesium zu bringen. Dagegen waren Versuche erfolgreich, welche die Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen auf alkylirte Phtalimide zum Ziele hatten. Die Resultate, welche wir hierbei erhielten, stimmen mit denen überein, welche die beiden eingangs genannten französischen Forscher angeben. Béis theilt nämlich mit, dass er durch Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen auf Säureamide Condensationsproducte erhält, die bei der Zersetzung durch Säuren Ketone liefern und erklärt den Reactionsverlauf folgendermaassen:



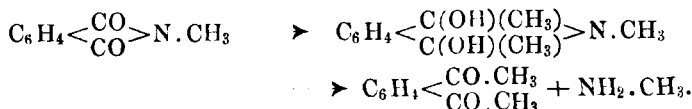
Bouveault hat dialkylirte Formamide mit magnesiumorganischen Körpern zur Reaction gebracht und dabei als Endproducte Aldehyde ($R = H$) erhalten.

In unserem Falle waren von vornherein drei Möglichkeiten gegeben:

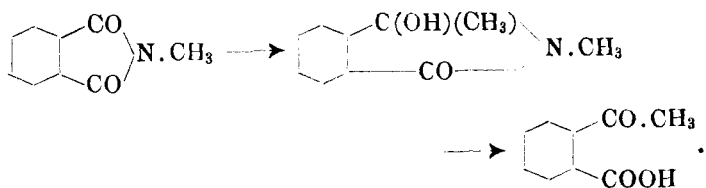
¹⁾ Compt. rend. 137, 575. ²⁾ Compt. rend. 137, 987.

³⁾ Diese Berichte 31, 1229 [1898].

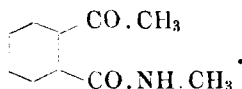
1. 1 Mol.-Gew. Phtalimid reagirt mit 2 Mol.-Gew. der Magnesiumverbindung, indem die beiden Carbonylgruppen in der üblichen Weise in tertiäre Carbinolgruppen übergeführt werden. In diesem Falle muss durch Erhitzen mit Säuren z. B. *o*-Diacetobenzol entstehen:



2. 1 Mol.-Gew. Alkylphtalimid reagirt nur mit 1 Mol.-Gew. Magnesiumverbindung, aber in der gleichen Weise. In diesem Falle muss als Endproduct beim Erhitzen mit Säure eine Acylbenzoësäure gebildet werden:



3. 1 Mol.-Gew. Alkylphtalimid reagirt mit 1 Mol.-Gew. Magnesiumverbindung unter Ringsprengung. Hierbei entsteht unter der Voraussetzung, dass sich Kohlenstoff an Kohlenstoff anlagert, zunächst ein alkylirtes Acylbenzamid, das bei weiterer Behandlung mit Säuren natürlich auch wie in Fall 2 Acylbenzoësäure liefern müsste.



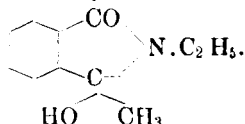
Der Versuch hat ergeben, dass in fast allen Fällen die Reaction nach dem Schema 2 verläuft, trotzdem stets ein bedeutender Ueberschuss der metallorganischen Verbindung benutzt wurde. Man erhält z. B. aus Aethylphtalimid und Aethylmagnesiumbromid eine Substanz, die sich von dem Ausgangsproduct durch den Mehrgehalt von C_2H_6 unterscheidet. Sie ist gut krystallisirt und bildet ein aus Wasser umkrystallisirbares salzsaures Salz. Dadurch scheint uns das Vorliegen eines Säureamides ausgeschlossen, da hier die Stickstoffgruppe nicht zur Salzbildung befähigt ist, während Phtalimidine, als deren Oxyderivate die erhaltenen Verbindungen aufzufassen sind, Salze bilden können¹⁾. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° wird der Stickstoffrest abgespalten, und man erhält *o*-Acylbenzoësäuren, die ja meist bekannt sind. Einige der von uns erhaltenen Additionsverbindungen

¹⁾ Beilstein, Bd. II, S. 1557.

sind übrigens recht unbeständig, da sie Hydroxyl und Aminstickstoff an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden enthalten; sie lassen sich nicht umkrystallisiren und zerfliessen bei längerem Liegen, auch im Exsiccator, zu einem Oel.

Experimenteller Theil.

Aethylphtalimid und Methylmagnesiumbromid, 3-Methyl-2-Aethyl-3-Oxy-Isoindolinon-(1)¹⁾,



4.7 g Magnesium werden in 100 g absolutem Aether und 20 g Methylbromid unter Eiskühlung gelöst, dann werden 10 g Aethylphtalimid, in 100 g Aether gelöst, allmählich durch einen Tropftrichter hinzugegeben. Es bildet sich ein weisser Niederschlag, den man $\frac{1}{2}$ Tag stehen lässt. Man filtrirt alsdann ab und zersetzt mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure. Es scheidet sich in guter Ausbeute eine schwach bläulich gefärbte Verbindung aus, die sich nur schwierig umkrystallisiren lässt, da sie meist in ölförmige, nicht wieder erstarrende Producte übergeht. Am besten eignet sich Wasser von nicht über 70°. Die Verbindung krystallisirt daraus in kleinen Blättchen, die bei 93–94° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich und scheiden sich nur schwer wieder ab. Schwer löslich sind sie in Aether, unlöslich in Alkalien. Zur Analyse trocknet man die Substanz kurze Zeit im Exsiccator im Vacuum über Schwefelsäure, nach längerem Stehen tritt Zersetzung ein.

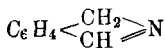
0.1421 g Sbst.: 0.3587 g CO₂, 0.0888 g H₂O. — 0.1450 g Sbst.: 9.2 ccm N (22°, 756 mm).

C₁₁H₁₃O₂N. Ber. C 69.1, H 6.8, N 7.3.

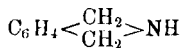
Gef. » 68.84, » 6.94, » 7.15.

Neben dieser Verbindung entsteht in geringer Menge eine violette Substanz, die nicht untersucht wurde.

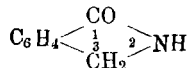
¹⁾ Die Nomenclatur:



Isoindol



Isoindolin

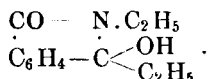


Isoindolinon

(Gabriel's Phtalimidin)

ist der in der Indolreihe üblichen nachgebildet; vergl. z. B. K. Brunner, Chem. Centralblatt 1897 I, 1123.

Aethylphtalimid und Aethylmagnesiumbromid, 2,3-Di-
äthyl-3-Oxy-Isoindolinon-(1),



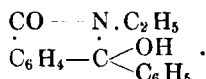
Diese Verbindung, die in gleicher Weise dargestellt wurde, ist im Gegensatz zur vorigen sehr beständig, sie ist auch nach Monaten noch unverändert. Sie entsteht in sehr guter Ausbeute, lässt sich aus Wasser umkrystallisiren und schmilzt bei 129—130°. Leicht löslich in Alkohol und den meisten übrigen Lösungsmitteln. Krystallform: rhombische Würfel.

0.1901 g Sbst.: 0.4890 g CO₂, 0.1254 g H₂O.

C₁₂H₁₅O₂N. Ber. C 70.2, H 7.3, N 6.8.

Gef. » 70.1, » 7.3, » 7.0.

Aethylphtalimid und Phenylmagnesiumbromid, 2-Aethyl-
3-Phenyl-3-Oxy Isoindolinon-(1)



Prismatische Nadeln aus etwas verdünntem Aceton oder Alkohol. Meist leicht löslich. Schmp. 166—167°.

0.2073 g Sbst.: 0.5753 g CO₂, 0.1094 g H₂O.

C₁₆H₁₅O₂N. Ber. C 75.9, H 5.9.

Gef. » 75.69, » 5.86.

Beim Erhitzen mit Salzsäure, auch im Rohr bis auf 120°, erhält man ein salzsaures Salz, das recht beständig ist und aus Wasser, in welchem es im Gegensatz zur Base gut löslich ist, umkrystallisirt werden kann. Es schmilzt unter Zersetzung bei etwa 189° und bildet hexagonale Prismen.

0.1829 g Sbst.: 0.4407 g CO₂, 0.0900 g H₂O. — 0.1789 g Sbst.: 0.4344 g CO₂, 0.0866 g H₂O. — 0.1801 g Sbst.: 7.2 ccm N (19°, 757 mm). — 0.2013 g Sbst.: 0.0992 g AgCl.

C₁₆H₁₅O₂N, HCl. Ber. C 66.32, H 5.53, N 4.84, Cl 12.24.

Gef. » 65.71, 66.22, » 5.46, 5.38, » 4.58, » 12.19.

Geht man mit dem Erhitzen mit Salzsäure höher, auf 160—170°, so findet Spaltung statt. Beim Erkalten scheidet sich ein bald erstarrendes Oel ab. Nach dem Zerkleinern kocht man die Substanz mit Salzsäure aus, um noch unverändertes Ausgangsmaterial zu entfernen, filtrirt ab und löst in Ammoniak. Beim Concentriren der ammoniakalischen Lösung scheidet sich ein Ammoniumsalz ab, aus dem man durch Fällen mit Salzsäure eine feste, weisse Säure erhalten kann. Diese schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 95°.

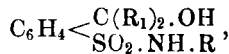
verliert bei 110° ein Molekül Krystallwasser und zeigt dann den Schmp. 127°. Aus diesen Eigenschaften und der Analyse geht hervor, dass man es mit der *o*-Benzoylbenzoësäure zu thun hat.

0.2188 g Sbst.: 0.5953 g CO₂, 0.0851 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₃. Ber. C 74.3, H 4.4.
Gef. • 74.2, » 4.3.

Ausser diesen Verbindungen wurden noch einige andere ähnliche untersucht; in einigen Fällen scheint auch eine Reaction nach dem Schema 1 der Einleitung stattgefunden zu haben, doch bedürfen diese Versuche noch der Nachprüfung.

Im Anschluss an die Untersuchung des Phtalimides haben wir auch das Verhalten der alkylirten Derivate des Saccharins zu untersuchen begonnen, da ja dieser Körper mit dem Phtalimid grosse Verwandtschaft hat. Nach unseren bisherigen Versuchen scheint die Reaction hier merkwürdiger Weise anders zu verlaufen, nämlich so, dass 1 Mol.-Gew. Saccharin sich mit 2 Mol. der metallorganischen Verbindung combinirt. Vermuthlich entstehen hierbei Monoalkylsulfonamide von tertiären Alkoholen,



doch konnte diese Vermuthung auf ihre Richtigkeit noch nicht geprüft werden, da die erhaltenen Producte gegen Säuren sehr beständig zu sein scheinen.

Verbindung aus Aethylsaccharin und Aethylmagnesiumbromid.

Aethylsaccharin wurde nach bekannter Vorschrift aus Saccharinatrium und Aethyljodid durch Erhitzen auf 230° gewonnen; es schmilzt bei 93—94° und ist in Aether sehr leicht löslich. Durch Eintropfen seiner ätherischen Lösung in eine Lösung von Aethylmagnesiumbromid wurde ein weisser Niederschlag erhalten. Der Aether wird durch Verdampfen grösstentheils entfernt und der Rückstand dann mit eiskalter, verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Nachdem auf dem Wasserbade der Aether vollständig entfernt ist, scheidet sich ein krystallisirter Körper ab, der in Wasser unlöslich ist. Aus Aether erhält man sehr schön ausgebildete Rhomboëder mit scharfen Kanten. Die Ausbeute ist quantitativ. Schmp. 99—100°.

0.1735 g Sbst.: 0.3655 g CO₂, 0.1211 g H₂O.

C₁₃H₂₁O₃NS $\left[\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2.\text{OH} \\ \text{SO}_2.\text{NH}.\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right. ? \right]$. Ber. C 57.56, H 7.75.
Gef. » 57.45, » 7.75.

Aethylsaccharin und Phenylmagnesiumbromid.

Der beim Zusammengeben der Componenten erhaltene Niederschlag wird in üblicher Weise zersetzt. Die durch Säuren abgeschiedene Verbindung ist weiss, in Wasser unlöslich, aus Alkohol gut umkrystallisierbar. Schmp. 184—185°. Ausbeute quantitativ. Die Substanz löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiver, rothgelber Farbe, wie es ein Triphenylcarbinol der angenommenen Constitution thun müsste.

0.1766 g Sbst.: 0.4429 g CO₂, 0.0912 g H₂O. — 0.1855 g Sbst.: 6.6 ccm N (18°, 766 mm).

C₂₁H₂₁O₃NS $\left[\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{OH} \\ \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\rangle \end{array} \right]$. Ber. C 68.66, H 5.72, N 3.81.
Gef. » 68.40, » 5.73, » 4.14.

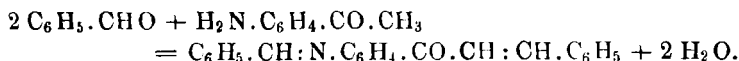
Die Untersuchung wird fortgesetzt.

65. M. Scholtz und L. Huber: Das Verhalten des *p*-Aminoacetophenons gegen Aldehyde.

[Aus dem chem. Institut der Universität Greifswald, pharmaceut. Abtheilung.]

(Eingegangen am 27. Januar 1904.)

Wir untersuchten die Einwirkung des *p*-Aminoacetophenons auf Aldehyde und schreiten zur Veröffentlichung der Resultate, da wir an der gemeinsamen Fortsetzung der Arbeit verhindert sind. Das *p*-Aminoacetophenon besitzt zwei, Aldehyden gegenüber reactionsfähige Gruppen, die Aminogruppe und die dem Carbonyl benachbarte Methylgruppe. Während primäre aromatische Amine in alkoholischer Lösung ohne Condensationsmittel mit Aldehyden zu reagiren pflegen, erfolgt die Reaction zwischen Aldehyden und der Methylgruppe des Acetophenons bei Gegenwart von Alkalien¹⁾. Es zeigte sich nun, dass die meisten aromatischen Aldehyde mit *p*-Aminoacetophenon in alkoholischer Lösung nach Zufügung von alkoholischer Kalilösung nach folgendem Schema reagiren:



Dieser Verlauf der Reaction wurde beobachtet beim Benzaldehyd, Toluylaldehyd, Cuminol, Zimmtaldehyd, Anisaldehyd, Piperonal, *m*- und

¹⁾ Claisen, diese Berichte 20, 657 [1887]. Kostanecki u. Rossbach, diese Berichte 29, 1492 [1896]. M. Scholtz, diese Berichte 28, 1730 [1895] und 32, 1938 [1899].