

## 112. Hugo Bauer: Zur Darstellung von Dialkylphtaliden.

(Eingegangen am 17. Februar 1904.)

Dialkylierte Phtalide wurden von Kothe<sup>1)</sup> und von Gucci<sup>2)</sup> dadurch hergestellt, dass sie auf Phtalsäureanhydrid Zinkstaub und Methyl- oder Aethyl-Jodid unter Druck und in der Hitze einwirken liessen. Die Einwirkung nahm mehrere Tage in Anspruch, und die Ausbeute war sehr schlecht. 200 g Phtalsäureanhydrid gaben nach Kothe 12 g Dimethyl- und 20 g Diäthyl-Phtalid.

Ferner wurden das Dimethyl- und Diäthyl-Phtalid von Ossipow und Rjassantzeff<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Zinkmethyl bezw. Zinkäthyl auf Phtalylchlorid erhalten; auch diese Reaction nahm mehrere Tage in Anspruch, doch waren die Ausbeuten besser. Das Diäthylphtalid hatte auch schon Wischin<sup>4)</sup> in den Händen, er hielt es aber für ein Keton, eine Ansicht, welche V. Meyer und Treadwell<sup>5)</sup> widerlegten.

Ungleich leichter und mit bedeutend besserer Ausbeute erhielt man das Dimethyl- und Diäthyl-Phtalid, wenn man die bekannten Grignard'schen Magnesiumalkyljodide auf Phtalsäureanhydrid einwirken lässt. Es gelang mir auf diese Weise, die beiden Phtalide mit einer Ausbeute von 75—80 pCt. der Theorie zu erhalten.

Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass man zu einer ätherischen Lösung von 2 Mol.-Gew. Magnesiumjod-Methyl oder -Aethyl 1 Mol.-Gew. Phtalsäureanhydrid in fein gepulvertem Zustande langsam und unter Kühlung eintrug. Ist alles eingetragen, so lässt man das Reactionsgemisch noch ungefähr eine Stunde stehen, zersetzt es hierauf mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure und extrahirt mit Aether. Der Letztere wurde durch Destillation entfernt, und es hinterblieb ein öliger Rückstand, welcher selbst nach wochenlangem Stehen keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Wurde derselbe aber mit einer verdünnten Natriumcarbonatlösung gewaschen, so wurde er unter schwacher Entwicklung von Kohlensäure sofort fest. Diese Verhinderung der Krystallisation rührt also, wie auch schon Wischin angegeben hat, von geringen Verunreinigungen her; in diesem Falle scheinen es geringe Mengen an Phtalsäure zu sein, denn es konnte aus dem natriumcarbonathaltigen Waschwasser durch Salzsäure Phtalsäure isolirt werden.

1) Ann. d. Chem. 248, 56.

2) Atti della reale Academia dei Lincei [5] 6, I, 296.

3) Bulletin de la Société chimique de Paris [3] I, 166.

4) Ann. d. Chem. 143, 262. 5) Diese Berichte 17, 817 [1884].

Das Dimethylphthalid,  $C_6H_4 \begin{matrix} C(CH_3)_2 \\ \langle \rangle O \\ CO \end{matrix}$ , bildet, aus Petroläther

umkrystallisirt, schöne Krystalle vom Schmp. 67—68°, wie Kothe angegeben hat. Sdp. 274—275° (Kothe 271°). In Natronlauge löst es sich auf, fällt aber beim Zusatz von Salzsäure wieder aus. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich, schwer in heissem Wasser. Mit Kalihydrat geschmolzen entsteht Benzoësäure.

0.2083 g Sbst.: 0.5370 g CO<sub>2</sub>, 0.1127 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 70.07, H 6.17.

Gef. » 70.32, » 6.05.

Rauchende Salpetersäure löst das Phtalid ohne jede Stickoxyd-entwicklung unter Erwärmen. Beim Eingiessen in kaltes Wasser scheidet sich ein Product ab, welches, aus Petroläther umkrystallisirt, in feinen, verfilzten Nadeln erhalten wurde. Schmp. 131—132°. Es war stickstoffhaltig, und die Analyse spricht es als ein Mononitrodimethylphthalid an.

0.3011 g Sbst.: 0.6374 g CO<sub>2</sub>, 0.1080 g H<sub>2</sub>O — 0.3762 g Sbst.: 23.6 ccm N (22°, 740 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 57.49, H 4.34, N 6.76.

Gef. » 57.75, » 4.01, » 6.96.

Das Diäthylphthalid,  $C_6H_4 \begin{matrix} C(C_2H_5)_2 \\ \langle \rangle O \\ CO \end{matrix}$ , bildete, in Ueberein-

stimmung mit der Angabe von Rjassantzeff, aus Petroläther umkrystallisirt, schöne, grosse, farblose Pyramiden vom Schmp. 54°, während Kothe und Gucci es als Oel erhalten haben. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht ebenfalls Benzoësäure.

0.2174 g Sbst.: 0.6013 g CO<sub>2</sub>, 0.1335 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.78, H 7.36.

Gef. » 75.45, » 6.88.

Auch dieses Phtalid liefert bei der Einwirkung von rauchende Salpetersäure eine Mononitroverbindung, welche in schwach gelblich gefärbten Nadeln krystallisirt. Schmp. 103—104°.

0.2390 g Sbst.: 0.5391 g CO<sub>2</sub>, 0.1149 g H<sub>2</sub>O — 0.2560 g Sbst.: 13.8 ccm N (20°, 735 mm).

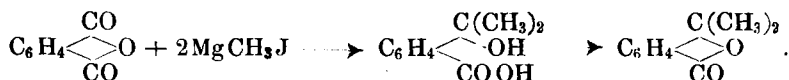
C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 61.82, H 5.96, N 5.53.

Gef. » 61.53, » 5.38, » 6.00.

Vor nunmehr drei Jahren wurde von Grignard und Tissier<sup>1)</sup> die Einwirkung von Magnesiumjodalkylen auf Essigsäure- und Benzoësäure-Anhydrid beschrieben. Legt man den Verlauf der Reaction dieser Anhydride mit den Magnesiumverbindungen, wobei sich neben einem tertiären Alkohol die freie Säure bildet, der Reaction derselben mit Phtalsäureanhydrid zu Grunde, so bildet sich in analoger Weise zu-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 132, 683.

erst die *o*-Oxyisopropylbenzoësäure, welche aber in freier Form nicht existenzfähig ist, sondern unter innerer Anhydridbildung das Phtalid liefert.



Es existirt also in der Einwirkung von Magnesiumalkylverbindungen mit Phtalsäureanhydrid eine Methode, durch welche die seither so schwer erhältlichen Dialkylphtalide verhältnissmässig leicht zugänglich gemacht sind. Ich bin mit der weiteren Untersuchung dieser Verbindungen, sowie mit der Einwirkung anderer Magnesiumverbindungen auf Phtalsäureanhydrid zur Zeit beschäftigt.

Stuttgart, Februar 1904. Laboratorium für allgemeine Chemie der kgl. Technischen Hochschule.

### 113. A. Lipp und J. Richard: Ueber die Einwirkung des Formaldehyds auf $\alpha$ -Picolin.

(Eingegangen am 15. Februar 1904.)

#### Dimethylol- $\alpha$ -Picolin.

Wird nach Koenigs und Happe<sup>1)</sup>  $\alpha$ -Picolin mit der äquivalenten Menge 40-procentigen Formaldehyds längere Zeit auf 130–135° erhitzt, so entsteht nicht nur das Monomethylol (Picolyalkin), sondern auch das Dimethylol-Derivat des Picolins. Allerdings wurde Letzteres nicht in reinem Zustand gewonnen, und die dabei gebildete Menge soll nur  $\frac{1}{10}$  vom Ersteren betragen. Sie trennten beide Basen durch die verschiedene Löslichkeit der Pikrate in Wasser und versuchten aus dem Dimethylol- $\alpha$ -picolin ein Chlorplatinat darzustellen, welches sie aber nicht im ganz reinen Zustand erhielten. Andere krystallisirte Salze, wie das Pikrat und Chlorplatinat, konnten sie nicht gewinnen.

Der Eine von uns<sup>2)</sup> hatte gelegentlich der Darstellung grösserer Mengen von Monomethylol- $\alpha$ -picolin schon früher — vor der Publication von Koenigs und Happe — gefunden, dass hierbei weit mehr als  $\frac{1}{10}$  der Menge des Monomethylolderivats andere basische Producte entstehen, und aus diesen ein krystallisirtes Platinsalz dargestellt, welches im Plattingehalt auf das Chlorplatinat des Dimethylolderivats stimmt, ferner auch ein krystallisirtes Quecksilberdoppelsalz dieser Base erhalten,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 1343 [1902]; 36, 2904 [1903].

<sup>2)</sup> Lipp, Ann. d. Chem. 294, 158 [1896].