

jodäthylen entstanden ist. Unter diesen Umständen wirkt eben zunächst das Wasser auf das Carbid, und dann addirt das gebildete Acetylen 2 Atome Jod.

Halle a/S., Berlin, December 1904.

46. Hugo Bauer: Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Phtalsäureanhydrid.

(Eingegangen am 6. Januar 1905.)

Vor ungefähr Jahresfrist beschrieb ich in einer kurzen Notiz »Ueber die Herstellung von Dialkylphtaliden«¹⁾ die Einwirkung von Magnesiumjod-Methyl resp. -Aethyl auf Phtalsäureanhydrid und bemerkte zugleich, dass ich mit der Einwirkung anderer Organomagnesiumverbindungen auf dieses Anhydrid zur Zeit beschäftigt sei. In Folge anderer Arbeiten musste ich diese Untersuchungen vorübergehend unterbrechen, eine Mittheilung in den »Chemical News« von Samuel Shooowder Pickles und Charles Weitzmann²⁾ veranlasst mich jedoch, meine seitherigen Resultate schon jetzt mitzuthemen. Ich habe bei meinen Untersuchungen stets auf 1 Mol. Phtalsäureanhydrid 2 Mol. der Organomagnesiumverbindung einwirken lassen, während die oben erwähnten Autoren bei ihren Versuchen mit gleichen Molekülen arbeiteten. Da dieselben aber noch weitere Untersuchungen in Aussicht stellen, so möchte ich mir die Bearbeitung der mit Hülfe der Grignard'schen Reaction so leicht zugänglichen alkylirten und arylirten Phtalide reservirt halten.

Meine Arbeiten erstreckten sich auf die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid, Benzylmagnesiumchlorid. *p*-Tolylmagnesiumbromid und *p*-Methoxyphenylmagnesiumbromid auf Phtalsäureanhydrid.

Bei Anwendung von Phenylmagnesiumbromid entsteht in einer Ausbeute von ca. 70—75 pCt. Phtalophenon, $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C}:(C_6H_5)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \text{CO} \end{array}$

vom Schmp. 115°. Die Reaction verläuft allem Anschein nach jedoch nicht völlig glatt, da ich mitunter neben dem Phtalophenon, allerdings in geringer Menge, noch einen Körper vom Schmp. 146° erhalten habe, welcher höchstwahrscheinlich mit dem von Zincke³⁾ hergestellten

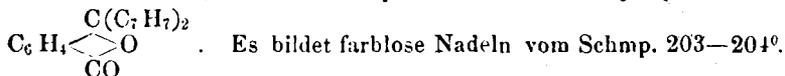
¹⁾ Diese Berichte 37, 735 [1904].

²⁾ Chemical News 90, 2349, 276.

³⁾ Diese Berichte 9, 32 [1876].

β -Dibenzoylbenzol identisch zu sein scheint. Besonders auffallend ist auch noch, dass das mit verdünnter Schwefelsäure zersetzte Reaktionsgemisch an Aether ein dickes, gelbes Oel abgibt, welches nach dem Verdunsten desselben von Petroläther mit prachtvoller grüner Fluorescenz aufgenommen wird. Nach einigem Stehen — evtl. einige Tage — verliert dasselbe die Fluorescenz wieder, und zugleich beginnt dann das Phtalophenon auszukristallisiren. Es sind also deutliche Anzeichen vorhanden, dass Umlagerungen vorhanden sind, und dass das Phtalophenon sich erst secundär bildet.

Aus Benzylmagnesiumchlorid und Phtalsäureanhydrid resultirt in einer Ausbeute von ca. 60 pCt. das Dibenzyl-phtalid.



In Alkohol, Aceton, Aether und Ligroin ist es schwer löslich, von wässriger Natronlauge wird es nicht gelöst.

0.4118 g Sbst.: 1.2593 g CO_2 , 0.2138 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Ber. C 84.0, H 5.7.

Gef. » 83.5, » 5.8.

Bei Verwendung von *p*-Tolylmagnesiumbromid entsteht, neben einem braunen Harze, in schlechter Ausbeute eine Verbindung, welche dieselbe procentische Zusammensetzung, wie das aus Phtalylchlorid und Toluol hergestellte Ditolylphtalid besitzt, sich aber in seinen Eigenschaften wesentlich von demselben unterscheidet. Dieser Körper krystallisirt aus Aceton in schwach gefärbten Krystallen vom Schmp. $189\text{--}190^\circ$ (das Ditolylphtalid schmilzt bei 116°); über seine Constitution kann ich vorläufig noch nichts Genaueres angeben, evtl. liegt ein *o*-Ditolylbenzol vor.

Durch Einwirkung von *p*-Bromanisol und Magnesium auf Phtalsäureanhydrid suchte ich zu dem Methyläther des Phenolphtaleins zu gelangen; es resultirte jedoch immer eine dicke, braune Schmiere, welche zu einem Weiterarbeiten nicht einlud.

Stuttgart, Jan. 1905. Lab. f. allg. Chem. d. kgl. Techn. Hochsch.