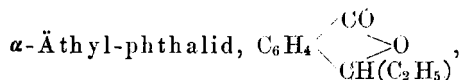


180. E. Mermod und H. Simonis: Ueber einige Phthalide und Mekonine.

(Eingegangen am 13. März 1908.)

In unseren beiden Mitteilungen<sup>1)</sup> haben wir gezeigt, daß Phthalaldehydsäure und Opiansäure mit Alkylmagnesiumjodiden Alkylphthalide bzw. Alkylmekonine liefern. Wir haben dort schon die von uns gewählte Arbeitsweise, sowie einige der erhaltenen Verbindungen beschrieben und möchten jetzt diese Mitteilungen durch Folgendes ergänzen<sup>2)</sup>:



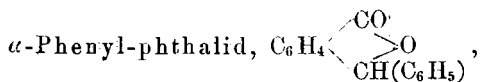
aus Phthalaldehydsäure (10 g), Äthyljodid (31.2 g) und Magnesium (4.8 g, also 2 Mol.-Gew. Überschuß an Grignardschem Reagens) dargestellt, bildet ein dunkelgelbes Öl, das während des Stehens in einem Kältegemisch zu einer harten gelben Masse erstarrt. Sdp. (760) 289°. Ausbeute 9 g.

0.2779 g Sbst.: 0.7538 g CO<sub>2</sub>, 0.1675 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.07, H 6.20.

Gef. » 73.81, » 6.75.

Die Verbindung ist identisch mit dem von Gottlieb<sup>3)</sup> auf anderem Wege erhaltenen Produkt.



wurde durch Einwirkung von Phenylmagnesiumjodid (4 Mol.-Gew.) auf Phthalaldehydsäure erhalten.

Zum Entfernen des zugleich entstandenen Diphenyls wurde es mit Ligroin ausgekocht und dann aus Äther umkrystallisiert. Schmp. 115.5°. Graebe und Juillard<sup>4)</sup> erhielten schon früher diese Verbindung mit demselben Schmelzpunkt durch Reduktion der Benzophenon-*o*-carbonsäure.

0.1968 g Sbst.: 0.5809 g CO<sub>2</sub>, 0.0880 g H<sub>2</sub>O.

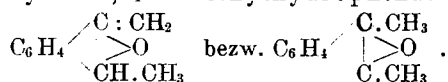
C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.00, H 4.77.

Gef. » 80.50, » 5.01.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **38**, 3981 [1905] und **39**, 897 [1906].

<sup>2)</sup> Ausführlichere Angaben vergl. Mermod, Inaug.-Diss., Berlin 1906.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **32**, 960 [1899]. <sup>4)</sup> Diese Berichte **21**, 2005 [1888].

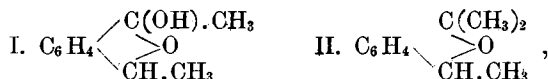
Anhydro- $\alpha, \alpha_1$ -dimethylhydrophthalid,

Eine ätherische Lösung des schon früher beschriebenen<sup>1)</sup>  $\alpha$ -Methylphthalids (5.5 g) wurde in eine ebensolche von Methylmagnesiumjodid (17.8 g) eingetragen. Das nach dem Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Äther ausgeschüttelte Öl erstarrte beim Abkühlen größtenteils und konnte auf Ton abgesaugt werden. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurden einheitliche, farblose, kleine Nadeln erhalten. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 153°, sintern jedoch von 140° ab zusammen und färben sich dabei rötlich.

0.1835 g Sbst.: 0.5525 g CO<sub>2</sub>, 0.1161 g H<sub>2</sub>O. — 0.1632 g Sbst.: 0.4940 g CO<sub>2</sub>, 0.0995 g H<sub>2</sub>O.

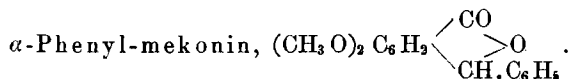
C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O. Ber. C 82.19, H 6.84.  
Gef. » 82.12, 82.56, » 7.09, 7.02.

Aus diesen übereinstimmenden Ergebnissen geht hervor, daß nicht, wie erwartet, Dimethylhydrophthalid (I) oder das Trimethylphthalan (II) vorliegt<sup>2)</sup>, da diese 68.96 C und 6.90 H bzw. 81.48 C



und 8.64 H verlangen, sondern daß aus der ersten Verbindung offenbar ein Molekül Wasser ausgetreten ist — eine Reaktion, welche nach den Arbeiten von Grignard<sup>3)</sup>, Klages<sup>4)</sup> u. a. nicht ohne Analogie ist.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, in letzteren auch beim Kochen, wodurch sie sich vom Methylphthalid unterscheidet.



Das aus Opiansäure (5.2 g), Jodbenzol (20.4 g) und Magnesium (2.4 g) erhaltene Rohprodukt enthielt viel Diphenyl, von welchem es aber durch Auskochen mit Petroläther befreit werden konnte. Nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol bildet es glänzende, weiße Prismen vom Schmp. 112°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **38**, 3982 [1905].

<sup>2)</sup> Vergl. die folgende Mitteilung von F. Nelken und H. Simonis.

<sup>3)</sup> Compt. rend. **130**, 1322 [1900].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **35**, 2694, 2633 [1902].

0.1985 g Sbst.: 0.5190 g CO<sub>2</sub>, 0.0950 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 71.11, H 5.18.

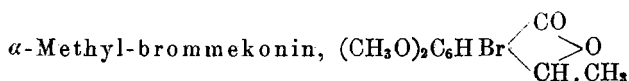
Gef. » 71.31, » 5.44.

Die Substanz ist in Äther schwer löslich, in siedendem Wasser und Ligroin unlöslich. Mit kochendem Alkali tritt Aufspaltung ein, doch ließen sich die entstehenden Alkalisalze nicht isolieren. Beim Ansäuern schließt sich der Ring wieder. Charakteristisch ist die Reaktion gegen konzentrierte Schwefelsäure: in der Kälte tritt glatte Lösung ohne Färbung ein — beim Erwärmen bildet sich eine prächtige Purpurfärbung, die beim Verdünnen mit Wasser zum Teil erhalten bleibt. Mit anhydridhaltiger Schwefelsäure erhält man sofort eine tief dunkelblaue Lösung, die beim Verdünnen mit Eis schön dunkelrot wird. Vielleicht findet hier eine Oxydation unter Ringbildung zu einem Anthrachinonderivat statt. Dies soll noch näher untersucht werden.

Es sei hier bemerkt, daß Versuche, die gleichen Phthalide bzw. Mekonine mittels Alkyl- bzw. Arylbromiden zu erhalten, fehlgeschlugen. So konnte auch mit Benzylbromid nicht das erhoffte Benzylmekonin erhalten werden. Dagegen konnten wir Bromalkylmekonine auf zwei Wegen darstellen:

1. durch Synthese, d. h. Einwirkung von Grignardschem Reagens auf Brom-opiansäure,

2. durch Bromieren der fertigen Alkylmekonine in heißer, wäßriger Lösung. Die entsprechenden Verbindungen erwiesen sich als identisch.

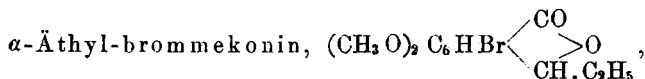


bildet weiße Blättchen vom Schmp. 77° (aus verdünntem Alkohol) und großer Löslichkeit.

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>BrO<sub>4</sub>. Ber. C 45.99, H 3.83, Br 27.88

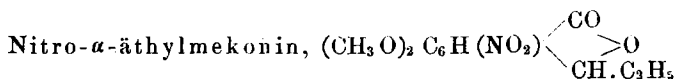
I. Gef. » 45.60, » 4.09, » 27.73 (nach 1. erhalten).

II. » » 46.38, » 4.18, » 27.57 ( » 2. » ).



bildet ebenfalls weiße Blättchen. Schmp. 79°.

Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das  $\alpha$ -Äthylmekonin wird dieses im Benzolring nitriert. Es entsteht

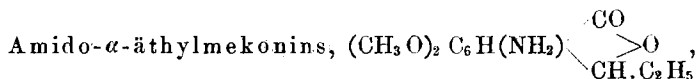


Schwachgelbe Bl\u00e4ttchen oder Tafeln. Schmp. 103.5° nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol. L\u00f6slich in den meisten L\u00f6sungsmitteln — au\u00dfer in \u00c4ther —, auch in siedendem Alkali unter intensiver Gelbf\u00e4rbung l\u00f6slich.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_6$ . Ber. C 53.93, H 4.88, N 5.24.  
Gef. » 54.26, » 5.24, » 5.23.

Es gelang nicht, die Verbindung durch Einwirkung der Grignardschen Reaktion auf Nitroopi\u00e4ns\u00e4ure zu erhalten, da letztere hierbei nicht reagierte.

Die Substanz konnte mit Zinn und Salzs\u00e4ure reduziert werden. Die vom Zinn abgegossene Fl\u00fcssigkeit wurde stark verd\u00fcnt, mit Schwefelwasserstoff entzint und eingedampft. Beim Erkalten schied sich der gr\u00f6\u00dfte Teil des schwer l\u00f6slichen Chlorhydrats, des



in langen, seidengl\u00e4nzenden Nadeln vom Schmp. 196° unter Zersetzung aus.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl}$ . Ber. Cl 12.98. Gef. Cl 12.99.

Durch \u00dcbers\u00e4ttigen der w\u00e4\u00dfrigen L\u00f6sung mit Ammoniak und Aus\u00e4thern wurde die freie Base erhalten, die bei 158° schmilzt und aus siedendem Wasser oder Benzol in farblosen Prismen krystallisiert.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ . Ber. C 60.76, H 6.33, N 5.91.  
Gef. » 61.04, » 7.05, » 6.11.

Platindoppelsalz,  $(\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$ .

Mikroskopische Nadeln, als braune F\u00e4llung der Chlorhydratl\u00f6sung mit Platinchlorid erhalten. Zersetzungspunkt 172°.

Ber. Pt 22.04. Gef. Pt 22.22.

Golddoppelsalz,  $(\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl}) \text{AuCl}_3$ .

Tiefdunkelgr\u00fcner Niederschlag mittels Goldchlorid, der sich bei etwa 200° zersetzt.

Ber. Au 34.16. Gef. Au 34.13.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.