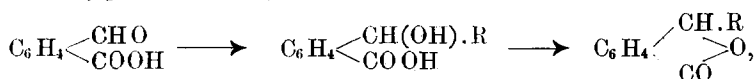


181. F. Nelken und H. Simonis: Über die Einwirkung von Grignardschem Reagens auf *o*-Phthalaldehyd.

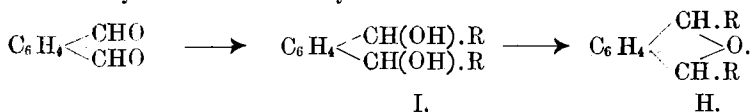
(Eingegangen am 13. März 1908.)

Im Anschlusse an die Untersuchungen von Mermod und Simonis<sup>1)</sup> über die Einwirkung von Grignardschem Reagens auf aromatische *o*-Aldehydsäuren beabsichtigen wir, die Versuche auf die entsprechenden Dialdehyde zu übertragen, und sind dabei bis jetzt zu folgenden Ergebnissen gekommen:

Da die Phthalaldehydsäure mit Alkylmagnesiumjodid unter Bildung von Alkylphthaliden reagiert,

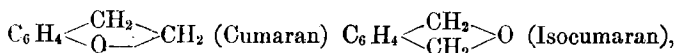


so war vorauszusehen daß die Reaktion bei dem *o*-Phthalaldehyd zu einem dialkylierten Benzodihydrofuran führen mußte:



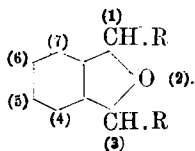
Diese Vermutung wurde durch dahin zielende Versuche bestätigt. Die zunächst entstehenden *o*-Di-oxyalkyl-benzole (I) waren in diesem Falle faßbar, und sie schlossen erst bei der Destillation den Ring unter Wasserabspaltung (II).

Dadurch entstehen Derivate des Isocumarans,



für welches neuerdings von A. Ludwig der Name »Phthalan« vorgeschlagen wurde<sup>2)</sup>.

Unter Annahme dieses Vorschlages bezeichnen wir die entstandenen Produkte als 1.3-Dialkyl-phthalane.

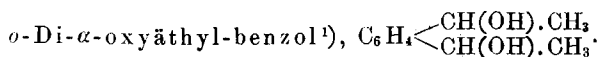


Der *o*-Phthalaldehyd wurde nach dem Verfahren von Thiele und Günther<sup>3)</sup> aus *o*-Xylol über dessen Tetrabromid dargestellt.

<sup>1)</sup> Vergl. die vorhergehende Mitteilung.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 3062 [1907].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **347**, 107.



Eine ätherische Lösung von 6.7 g *o*-Phthalaldehyd wurde in eine aus 4.2 g Magnesium und 24.9 g Methyljodid bereitete Methylmagnesiumjodidlösung (3½ Mol.-Gewicht) unter Eiskühlung tropfenweise eingetragen und das entstehende gelbe Produkt sogleich mit Eis und kalter Salzsäure zersetzt.

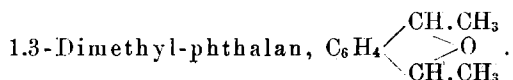
Dann wird ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Bisulfit entfärbt und in der Kälte abgedunstet. Der Rückstand besteht aus einem dickflüssigen Öl, welches nochmals in Äther aufgenommen und mit wasserfreiem Magnesiumsulfat vollkommen getrocknet wird. Man läßt den Äther im Vakuum über Schwefelsäure verdunsten und trocknet den Rückstand bei 40° (zur Analyse bis zur Gewichtskonstanz).

0.2145 g Sbst.: 0.5672 g CO<sub>2</sub>, 0.1640 g H<sub>2</sub>O.

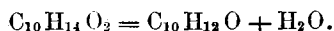
C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 72.29, H 8.44.

Gef. » 72.11, » 8.57.

Das *o*-Di-oxyäthyl-benzol ist ein gelbes, dickflüssiges Öl, das in der Kältemischung zu einer durchsichtigen, glasigen Masse erstarrt. Ausbeute 7 g = 84% der Theorie. Es schmeckt erst süß, später bitter. Löslich in allen organischen Lösungsmitteln, auch in heißem Wasser, doch scheidet sich bei längerem Kochen, besonders auf Zusatz geringer Mengen Salzsäure, ein unlösliches Öl aus (s. folg. Verb.).



Wenn man das Di-oxyäthyl-benzol im Vakuum destilliert, erhält man zwei Schichten, eine gelbe ölige und eine helle wäßrige:



Das Öl wurde nochmals über Chlorcalcium destilliert und ging unter 50 mm Druck bei 122° über. Das hellgelbe Destillat war reines Dimethylphthalan.

0.1735 g Sbst.: 0.5181 g CO<sub>2</sub>, 0.1270 g H<sub>2</sub>O.

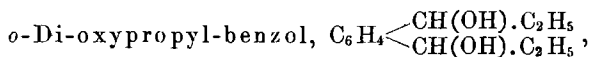
C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 81.10, H 8.11.

Gef. » 81.40, » 8.20.

Die Verbindung besitzt einen charakteristischen Geruch, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und in Wasser unlöslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, verwandelt sich das Öl in eine feste, harzige Masse — eine Reaktion, welche auch den Cumaronen eigen ist.

<sup>1)</sup> Über die entsprechende *p*-Verbindung: Ingle, diese Berichte **27**, 2527 [1894].

Ein Isomeres — das 1.1-Dimethylphthalan — ist schon von Ludwig<sup>1)</sup> beschrieben worden.



auf gleiche Weise wie die beschriebene Dioxyäthylverbindung erhalten, nur unter Anwendung der äquivalenten Menge Jodäthyl statt Jodmethyl, bildet ein klares, dickflüssiges Öl, das beim Abkühlen zu einer glasigen Masse erstarrt. Ausbeute 85% der Theorie.

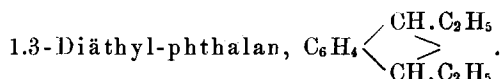
0.1847 g Subst.: 0.5067 g CO<sub>2</sub>, 0.1485 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 74.23, H 9.28.

Gef. » 74.83, » 9.03.

Es zeigt die gleichen Eigenschaften, wie das Dioxyäthylbenzol. Die alkoholische Lösung wird zwar durch Wasser, aber nicht durch Kalilauge ausgefällt.

Bei der Destillation im Vakuum entsteht neben Wasser das



Dieses bildet ein farbloses, dünnflüssiges Öl, welches auch bei —25° noch nicht erstarrt. Es siedet unter 50 mm Druck bei 137°.

0.1872 g Subst.: 0.5590 g CO<sub>2</sub>, 0.1541 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 81.82, H 9.10.

Gef. » 81.44, » 9.22.

Löslichkeiten und Reaktionen wie bei der Dimethylverbindung.



Bei der Einwirkung von überschüssigem Phenylmagnesiumjodid auf *o*-Phthalaldehyd unter steter Kühlung hinterbleibt als Ätherrückstand eine hellgelbe, halbfeste Masse. Da die zu erwartende Dioxyverbindung in diesem Falle durch Diphenyl, Jodbenzol usw. verunreinigt sein mußte, wurde von der Isolierung des *o*-Dioxybenzylbenzols vorläufig Abstand genommen und das Rohprodukt sogleich im Vakuum fraktioniert. Bei 100—110° und 14 mm ging das Diphenyl über und erstarrte in der Vorlage. (Schmp. 70.5°.) Die Fraktion oberhalb 200° wurde nochmals destilliert. Die Hauptmenge ging bei 240° (14 mm) über und erwies sich durch die Analyse als reines Diphenylphthalan.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 3063 [1907].

0.1889 g Sbst.: 0.6112 g CO<sub>2</sub>, 0.0998 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 88.24, H 5.89.  
 Gef. » 88.24, » 5.92.

Gelbrotes, zähes Öl krystallisiert nicht in der Kältemischung. Mit konzentrierter Schwefelsäure bildet sich eine gelbe, feste Masse, die zum Teil in Lösung geht und mit Wasser wieder intensiv gelb gefällt wird.

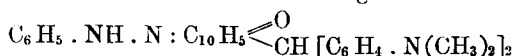
Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

### 182. Richard Möhlau: Ueber die Konstitution des acetylierten Kondensationsproduktes von Benzol-azo- $\alpha$ -naphthol mit Tetramethyldiamido-benzhydrol.

(Eingegangen am 17. März 1908.)

Gemeinsam mit E. Kegel<sup>1)</sup> habe ich durch Kondensation von Benzol-azo- $\alpha$ -naphthol mit Michlerschem Hydrol eine Verbindung erhalten, welche wir deshalb nicht als ein Azoprodukt angesprochen haben, weil ihr Acetylderivat uns bei der Reduktion Acetanilid und ein Amidonaphtholderivat lieferte. Wir betrachteten sie daher als ein Hydrazon von der Zusammensetzung



und wurden zu dieser Auffassung auch durch die Beobachtung gedrängt, daß sich Phenylhydrazin mit  $\alpha$ -Naphthochinon-tetramethyldiamidodiphenylmethan zu einer mit jener identischen Verbindung vereinigte.

Hr. Auwers hatte die Güte, mich vor einiger Zeit davon in Kenntnis zu setzen, daß nach seiner Erfahrung die Reduktion des oben erwähnten Acetylderivates mit Zinkstaub und Essigsäure insofern anders verlaufe, als er keine Spur Acetanilid, dagegen reichlich Anilin erhalten habe. Inzwischen haben K. Auwers und F. Eisenlohr über ihre Untersuchungen berichtet<sup>2)</sup>.

Die Nachprüfung der Angaben jener Forscher hat deren völlige Richtigkeit ergeben.

Nachdem festgestellt worden war, daß Acetanilid bei der Behandlung mit Zinkstaub auch in einer mit Wasser etwas verdünnten essigsäuren Lösung bei Wasserbadtemperatur nicht verändert wird, wurde die auf dem Wasserbade erhitzte Lösung des Acetylderivates in Eisessig mit soviel heißem Wasser

<sup>1)</sup> Diese Berichte **33**, 2858 [1900].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 415 [1908].