

0.1152 g Sbst.: 23.5 ccm N (8°, 742 mm).

$C_8H_7N_3S$. Ber. N 23.72. Gef. N 23.94.

Durch Oxydation mit Permanganat geht das Thiobenzazimid leicht in das *o*-Benzazimid über.

Eine Lösung von 1 g *o*-Thiobenzazimid in 5 ccm 10-proz. Natronlauge und 50 ccm Wasser wird langsam in der Kälte mit einer Lösung von 2.6 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser versetzt. Die Permanganatlösung wird anfangs momentan entfärbt. Nach 6 Stunden Stehens wird noch zur Vervollständigung der Reaktion eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Man filtriert nun vom abgeschiedenen Braunstein ab, engt die klare, schwach gelb gefärbte Lösung bis auf 75–100 ccm ein und fällt das Reaktionsprodukt mit verdünnter Salzsäure aus. Nach dem Absaugen wurde das *o*-Benzazimid aus Wasser umkrystallisiert, aus dem es in kleinen, weißen Nadeln anschießt. Sie zersetzen sich vollkommen bei 212–213°.

0.1821 g Sbst.: 0.3798 g CO_2 , 0.0603 g H_2O . — 0.1414 g Sbst.: 34.5 ccm N (8.5°, 746 mm).

$C_7H_5N_3O$. Ber. C 57.11, H 3.42, N 28.58.

Gef. » 56.88, » 3.70, » 28.74.

543. H. Simonis und K. Arand:

Über die Einwirkung organischer Magnesiumverbindungen auf Dicarbonsäuren und eine Methode zur Überführung einer —COOH-Gruppe in —CO.R.

[1. Mitteilung.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1909.)

Die Reaktion von Grignardschem Reagens auf CO-haltige Verbindungen ist bisher in zahlreichen Beispielen angewendet worden auf: Aldehyde und Ketone¹⁾, Säurechloride und -anhydride²⁾, Säureester³⁾, Säureamide⁴⁾, Chinone⁵⁾ und Lactone⁶⁾.

Der Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf freie Carbonsäuren hat man jedoch nur wenig Beachtung geschenkt.

Wenn auch das erste Mol. Alkylmagnesiumhalogenid von der Hydroxylgruppe des Carboxyls zersetzt werden mußte,



¹⁾ Grignard, Compt. rend. **130**, 1322; **132**, 336, 558, 560 usw.

²⁾ Grignard und Tissier, Compt. rend. **132**, 683.

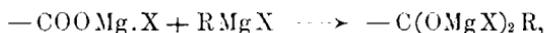
³⁾ Grignard, Ann. de l'Univ. d. Lyon **1901**, 1.

⁴⁾ Béis, Compt. rend. **137**, 575.

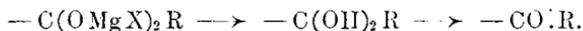
⁵⁾ Zelinsky, diese Berichte **34**, 2877 [1901]; **35**, 2683 [1902] u. a.

⁶⁾ Houben, diese Berichte **37**, 489 [1904].

wie dies schon Grignard¹⁾ gezeigt hat²⁾, so konnte ein zweites Mol. doch auf die Carbonylgruppe des Magnesiumdoppelsalzes in der bekannten Weise unter Addition so einwirken,

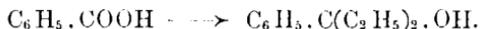


daß die entstehende Verbindung nach der Zersetzung unter Wasserabspaltung ein Keton liefern konnte:

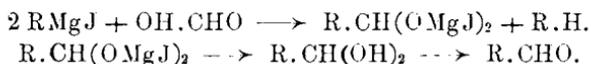


Schon Grignard hatte diese Synthese beabsichtigt, indem er ausgehend von der Verbindung $\text{R}\cdot\text{COOMgX}$ (aus $\text{R}\cdot\text{Mg}\cdot\text{X}$ und CO_2) auf diese noch ein weiteres Mol. RMgX in der Kälte bzw. auf dem Wasserbade einwirken ließ³⁾; es entstand jedoch in keinem Falle das erwartete Keton, sondern in guter Ausbeute der tertiäre Alkohol $\text{R}_3\text{C}\cdot\text{OH}$ ähnlich wie bei der Verwendung von Säureestern⁴⁾. G. Schröter⁵⁾ hat dagegen bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf Phenylmagnesiumbromid (46.2 g) die Bildung von Benzophenon (2.5 g) neben Benzoessäure, Triphenylcarbinol u. a. beobachtet.

Nach einer Patentschrift der Elberfelder Farbenfabriken vorm. Bayer u. Comp.⁶⁾ wirkt überschüssiges Magnesiumbalogenalkyl auf Monocarbonsäuren so ein, daß sich tertiäre Alkohole bilden, beispielsweise entsteht aus Benzoessäure das Phenyläthylcarbinol,



Ferner ist zu erwähnen die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Ameisensäure, die gleichzeitig von Grignard⁷⁾, Houben⁸⁾ und Zelinsky⁹⁾ bearbeitet worden ist und zu einer Synthese von Aldehyden führte:



Béris¹⁰⁾ hat durch Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Säureamide Kondensationsprodukte erhalten, die bei der Zer-

¹⁾ Compt. rend. **132**, 835 [1901]; Ann. chim. phys. **24**, 438 [1901].

²⁾ Vergl. hierzu Tschugaeff, diese Berichte **35**, 3912 [1902] und Zerevitinoff, quantitative Bestimmung von Hydroxylgruppen usw. Diese Berichte **40**, 2023 [1907].

³⁾ Compt. rend. **138**, 152.

⁴⁾ Bull. soc. chim. [3] **31**, 751; vergl. auch Houben, Chem.-Ztg. **29**, 667 [1905]; diese Berichte **41**, 1532 [1908].

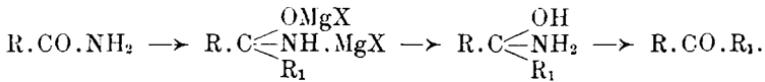
⁵⁾ Diese Berichte **36**, 3006 [1903].

⁶⁾ D. R. P. Nr. 166898. ⁷⁾ Bull. soc. chim. [3] **31**, 751.

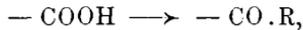
⁸⁾ Chem.-Ztg. **29**, 667 [1905]. ⁹⁾ Chem.-Ztg. **28**, 303 [1904].

¹⁰⁾ Compt. rend. **137**, 575.

setzung durch Säuren zunächst Oxyamine und dann unter Ammoniak-
Abspaltung Ketone lieferten:

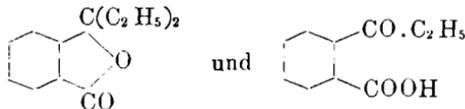


Bei seinen Studien über die Einwirkung von Grignardschem Reagens auf *o*-Aldehydsäuren¹⁾ beobachtete der eine von uns schon das Auftreten von Nebenprodukten, bei denen das Reagens auch gegen die Carboxylgruppe reagiert haben mußte. Die Frage nach der Einwirkung auf den sauren Substituenten der Phthalaldehydsäure konnte am einfachsten gelöst werden dadurch, daß man das Reagens zunächst mit der Phthalsäure selbst in Reaktion brachte. Hierbei konnte die Tatsache festgestellt werden, daß das Alkylmagnesiumbromid auch bei großem Überschuß — wenigstens unter den gewählten üblichen Bedingungen — nur auf eine der beiden Carboxylgruppen einwirkte und zwar nicht nur im Sinne der in der erwähnten Patentschrift beschriebenen Weise $-COOH \rightarrow -CR_2.OH$, sondern auch in der anfangs als möglich hingestellten

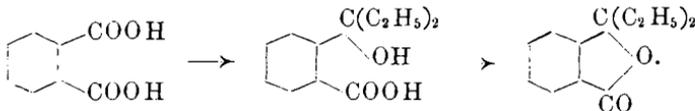


so daß hier eine neue Synthese von Ketosäuren aus Dicarbonsäuren gefunden wurde.

Als Reaktionsprodukte von Äthylmagnesiumbromid auf *o*-Phthalsäure konnten zwei Verbindungen gefaßt werden: das Diäthylphthalid und die Propiophenon-*o*-carbonsäure



Da beide Verbindungen bekannt sind, konnten sie unschwer identifiziert werden. Die Bildung des Diäthylphthalids erklärt sich ungezwungen durch Anhydridbildung der zunächst entstehenden unbeständigen Phenyldiäthylcarbinol-*o*-carbonsäure,

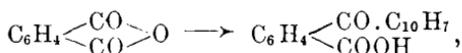


Letztere Verbindung erhielt H. Bauer²⁾ auch aus dem Phthalsäureanhydrid und Äthylmagnesiumbromid. Die Bildung einer Keto-

¹⁾ Diese Berichte **38**, 3981 [1905]; **39**, 897 [1906]; **41**, 982 [1908].

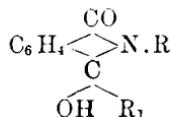
²⁾ Diese Berichte **37**, 735 [1904].

säure aus dem Anhydrid hat er nicht beobachtet¹⁾. Wohl haben Pickles und Weizmann²⁾ aus Phthalsäureanhydrid und α -Naphthylmagnesiumbromid die Naphthoyl-*o*-benzoesäure erhalten:



welche Säure die Verfasser wegen des leichten Überganges in Naphth-anthrachinon $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C}_{10}\text{H}_6$ interessierte.

Sachs und Ludwig³⁾ haben Alkylphthalimide der Grignard-schen Reaktion unterworfen und hierbei die einfachen additionellen Verbindungen



erhalten. Aus letzteren lassen sich *o*-Acylbenzoesäuren dadurch gewinnen, daß man die Verbindungen im Rohr mit Salzsäure auf 150—170° erhitzt.

Experimentelles.

Es wurden 8 Mol. Alkylmagnesiumhalogenid auf 1 Mol. Phthalsäure in Reaktion gebracht, und zwar wurden 6 g Magnesiumspäne in 30 g Äthylbromid und 60 ccm Äther gelöst, die Lösung in einen 2-l-Kolben umgegossen und hierin 5 g reine trockne Phthalsäure, in 1 kg absolutem Äther gelöst, zugegeben. Das Additionsprodukt fiel als weiße, schlammige Masse aus. Nach dreistündigem Erhitzen wurde mit Eis und verdünnter Salzsäure zersetzt und die wäßrige Schicht von der ätherischen mittels Scheidetrichter getrennt. Erstere wurde noch dreimal mit Äther extrahiert und dann verworfen. Die vereinigten Äthermengen wurden mit Sodalösung⁴⁾ extrahiert, mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.

Beim Verdampfen des Äthers hinterblieb in einer Ausbeute von 1.5 g Diäthyl-phthalid $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right\rangle \text{O}$, das zunächst ein Öl und nach der Destillation (bei 152° und 20 mm) große weiße Tafeln vom Schmp. 54.5° (aus Äther) bildete.

¹⁾ Auch nicht in den folgenden Publikationen. Diese Berichte **38**, 240 [1905]; **41**, 503 [1908].

²⁾ Chem. News **90**, 276 [1904].

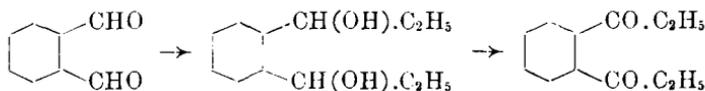
³⁾ Diese Berichte **37**, 387 [1904].

0.1579 g Sbst.: 0.4370 g CO₂, 0.1077 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₂. Ber. C 75.79, H 7.43.

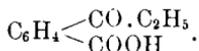
Gef. » 75.48, » 7.65.

Die Diketoverbindung C₆H₄ $\begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ würde die gleichen analytischen Daten ergeben, aber einerseits zeigte die Substanz alle Eigenschaften des Diäthylphthalids, wie sie von Rjassantzeff¹⁾ und Bauer²⁾, V. Meyer³⁾ und Friedländer⁴⁾ angegeben wurden, und andererseits ist neuerdings obiges *o*-Dipropionylbenzol von Simonis und Nelken durch Oxydation des zugehörigen di-sekundären Alkohols (aus *o*-Phthalaldehyd und Äthylmagnesiumbromid)



erhalten worden und zeigt andere Eigenschaften⁵⁾.

Die Sodalösung wurde mit Salzsäure übersättigt und mehrfach ausgeäthert. Der nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibende Rückstand war ein Gemisch von unveränderter bzw. regenerierter Phthalsäure und Propiophenon-*o*-carbonsäure,



Die Verbindungen konnten durch Chloroform, in welchem die Phthalsäure vollkommen unlöslich ist, getrennt werden. Die Propiophenon-*o*-carbonsäure zeigte den von Gabriel und Michael⁶⁾ angegebenen Schmp. 91°. Als sie mehrfach aus Chloroform-Ligroin umkristallisiert wurde, stieg der Schmelzpunkt auf 97°. Ausbeute 1 g.

0.1700 g Sbst. Schmp. 91°: 0.4177 g CO₂, 0.0869 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₃. Ber. C 67.42, H 5.62.

Gef. » 67.00, » 5.73.

Die Substanz vom Schmp. 97° ergab 67.13% C und 5.94% H.

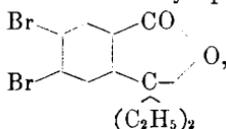
¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 1, 166.

²⁾ Diese Berichte 37, 735 [1904]. ³⁾ Diese Berichte 17, 817 [1884].

⁴⁾ Jahresber. 1882, 366.

⁵⁾ F. Nelken, Inaug.-Diss. Münster 1909. Vergl. diese Berichte 41, 986 [1908].

⁶⁾ Diese Berichte 11, 1014 [1878]: s. auch Gottlieb, diese Berichte 32, 959 [1899].

5.6-Dibrom-3.3-diäthyl-phthalid ¹⁾,

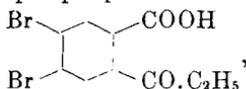
aus der Dibromphthalsäure Juvaltas, für welche O. Brück ²⁾ die Konstitution 1.2.4.5 bewies, und Äthylmagnesiumbromid (8 Mol.) erhalten, schmilzt bei 103° (aus Äther) und bildet wasserklare Rhomben.

0.1945 g Sbst.: 0.2973 g CO₂, 0.0673 g H₂O. — 0.1805 g Sbst.: 0.1829 g AgBr.

C₁₂H₁₂O₂Br₂. Ber. C 41.39, H 3.48, Br 41.38.
Gef. » 41.69, » 3.88, » 41.73.

Es ist gleich, welcher Carbonylsauerstoff ersetzt ist, da die Bromatome zu den Carbonylgruppen symmetrisch stehen.

Das zweite Produkt, die

3.4-Dibrom-propioiphenon-*o*-carbonsäure,

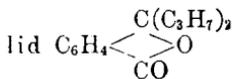
wurde von dem vorstehenden Phthalid durch Sodalösung und von der regenerierten Phthalsäure durch Chloroform getrennt, bildet hygroskopische weiße Krystalle vom Schmp. 113°.

0.2053 g Sbst.: 0.2708 g CO₂, 0.0500 g H₂O. — 0.1942 g Sbst.: 0.2153 g AgBr.

C₁₀H₈O₃Br₂. Ber. C 35.72, H 2.38, Br 47.50.
Gef. » 35.97, » 2.73, » 47.18.

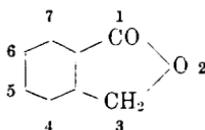
Auch hier ist es gleich, welche der beiden Carboxylgruppen angegriffen wurde.

Bei der Einwirkung von Propylmagnesiumbromid auf Phthalsäure entstanden die beiden Homologen, das 3.3-Dipropyl-phthalid



C₆H₄ < $\begin{matrix} \text{CO.C}_3\text{H}_7 \\ \text{COOH} \end{matrix} \right.$. Ersteres konnte durch Destillation im Vakuum gereinigt werden und siedet unter 13 mm Druck bei 170°. Das charakteristisch riechende Destillat erstarrte zu strahligen Aggregaten

¹⁾ Bezifferung des Phthalids:



²⁾ Diese Berichte **34**, 2741 [1901].

vom Schmp. 68°. Bauer, der die Verbindung mittels Phthalsäureanhydrid darstellte ¹⁾, gibt 76° an.

0.1730 g Sbst.: 0.4853 g CO₂, 0.1293 g H₂O.

C₁₄H₁₈O₂. Ber. C 77.06, H 8.26.

Gef. » 76.51, » 8.38.

Die Butyrophenon-*o*-carbonsäure wurde wieder von der Phthalsäure mittels Chloroform getrennt und bildete wasserklare, farblose Prismen vom Schmp. 87°.

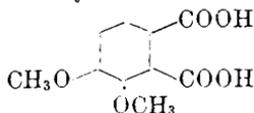
0.1715 g Sbst.: 0.4312 g CO₂, 0.1002 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₃. Ber. C 68.71, H 6.30.

Gef. » 68.57, » 6.55.

Bromberg ²⁾ hat die Säure aus Propylidenphthalid und Kalilauge erhalten und beschreibt sie als Büschel (aus Äther-Ligroin) vom Schmp. 89°.

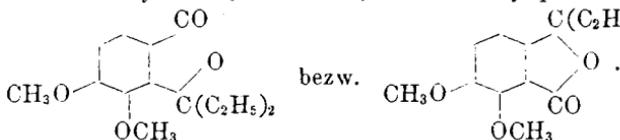
Auch die 3.4-Dimethoxy-Phthalsäure (Hemipinsäure) rea-



gierte wie die Phthalsäure selbst, da aber hier die beiden Carboxylgruppen nicht mehr gleichwertig sind, war die Bildung isomerer Produkte zu erwarten.

Die Hemipinsäure wurde nach Liebermann ³⁾ aus Narkotin über die Opiansäure und deren Oximsäureanhydrid dargestellt. Sie ist in absolutem Äther etwas leichter löslich als die Phthalsäure, immerhin brauchten 6.9 g noch 1 kg Äther. Bei Verwendung von Äthylmagnesiumbromid (8 Mol.) entstanden die Dimethoxydiäthylphthalide und die Dimethoxypropiofenon-*o*-carbonsäuren.

3.3-Diäthyl-4.5 (bezw. -6.7)-dimethoxy-phthalid,



Das Gemisch dieser beiden Verbindungen blieb als Öl beim Abddestillieren der ätherischen Lösung, die wie üblich erhalten wurde,

¹⁾ Arch. d. Pharm. **247**, 220. ²⁾ Diese Berichte **29**, 1437 [1896.]

³⁾ Diese Berichte **19**, 2924 [1886]. Nach Beilstein II, 1994 soll die Methode der Darstellung von Hemipinsäure aus Liebermanns Opianoximsäureanhydrid von Goldschmidt sein (Monatsh. f. Chem. **9**, 766 [1888]). Hierzu ist jedoch zu bemerken, daß sowohl Liebermann selbst (diese Berichte **19**, 2924 [1886]) die Reaktionsfolge angibt, die ganz glatt verläuft, als auch daß W. Wense in seiner Dissertation über das von C. Liebermann und ihm entdeckte Chinalizarin (Erlangen 1887, S. 25) die Methode genau beschreibt, die seitdem im diesseitigen Laboratorium stets benutzt wird.

zurück. Die Trennung durch Fraktionieren im Vakuum gelingt nicht, da beide Substanzen unter 13 mm Druck bei 200—205° übergehen. Das rotgelbe Destillat wurde analysiert.

0.1834 g Sbst.: 0.4530 g CO₂, 0.1223 g H₂O.

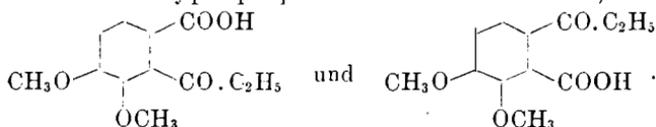
C₁₄H₁₈O₄. Ber. C 67.15, H 7.27.

Gef. » 67.36, » 7.47.

Bei einem anderen Ansatz wurden die gleichen Werte (67.38 und 7.48) gefunden.

Nach einigem Stehen in dicht verschlossener Flasche krystallisierte das Öl zum Teil aus. Eine vollständige Trennung der beiden isomeren Verbindungen gelang bis jetzt noch nicht.

Dimethoxypropioiphenon-*o*-carbonsäuren,



Die Säuren konnten auch hier von der regenerierten Hemipin-säure mittels Chloroform getrennt werden, sie zeigten aber untereinander so gleiche Löslichkeitsverhältnisse, daß ihre Trennung bisher noch nicht gelang. Einzelne Krystalle konnten aus dem Gemisch herausgelesen werden und zeigten die Schmelzpunkte 85° und 113° (wasserklare Prismen aus siedendem Ligroin).

Das Gemisch wurde mehrfach und mit gleichem Erfolge analysiert, z. B.:

0.1713 g Sbst.: 0.3804 g CO₂, 0.0940 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₅. Ber. C 60.50, H 5.90.

Gef. » 60.57, » 6.15.

Beide Isomeren sind leicht löslich in Äther, Eisessig, Aceton, Chloroform, auch etwas in Wasser; dagegen unlöslich in kaltem Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

Konzentrierte Schwefelsäure gibt intensive Gelbfärbung, die beim Stehen dunkelgrün wird.

Die Untersuchungen sind noch im Gange und werden in der Richtung der analogen Behandlung anderer Dicarbonsäuren (auch aliphatischer) fortgesetzt.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.