

# Über die bei der Einwirkung des Magnesiumphenylbromids auf das $\beta$ -Bromäthylphthalimid und das $\gamma$ -Brompropylphthalimid entstehenden Verbindungen

Von

Moritz Kohn und Robert Lakner

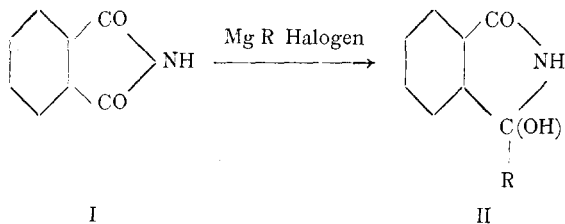
(Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie)

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. November 1924)

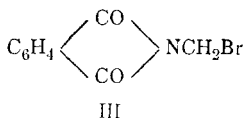
Die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf das Phthalimid (I) und seine *N*-Alkyl- und *N*-Arylderivate ist von Beis<sup>1</sup> sowie von Sachs und Ludwig<sup>2</sup> untersucht worden.

Diese Forscher haben festgestellt, daß nur 1 Mol der magnesiumorganischen Verbindung addiert wird, selbst wenn ein beträchtlicher Überschuß an dem Grignard'schen Reagens zugegeben wird. Beis sowie Sachs und Ludwig sind zu dem Schluß gekommen, daß die Reaktion sich in folgender Weise



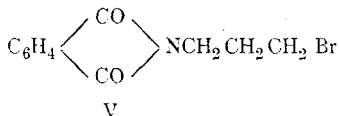
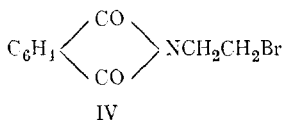
abspielt:

Ein Blick auf Formel II lehrt, daß diese Verbindungen Abkömmlinge von Gabriels Phthalimidin (Isoindolinon) sind. Sachs und Ludwig erwähnen ferner in ihrer bereits zitierten Arbeit, daß sie sich vergeblich bemüht haben, das  $\omega$ -Brommethylphthalimid (III), das  $\beta$ -Bromäthylphthalimid (IV) und das  $\gamma$ -Brompropylphthalimid (V)



<sup>1</sup> Compt. rend. 138, 987; 139, 61 (1904).

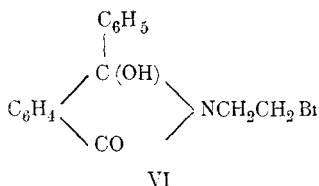
<sup>2</sup> Ber. 37, 385.



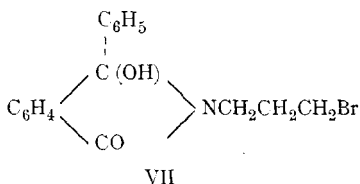
mit Magnesium in Reaktion zu bringen. Hingegen enthält die Arbeit von Sachs und Ludwig keine Angaben über die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf die genannten Halogenverbindungen (III, IV, V).

Wir haben uns daher entschlossen, diese Frage zu untersuchen.

Unsere Versuche haben ergeben, daß aber hier auch nur 1 Mol der magnesiumorganischen Verbindung verbraucht wird, daß also aus  $\beta$ -Bromäthylphthalimid (IV) und Magnesiumphenylbromid der Körper VI [2,  $\beta$ -Bromäthyl-3-Phenyl-3-Oxy-Isoindolinon-(1)]

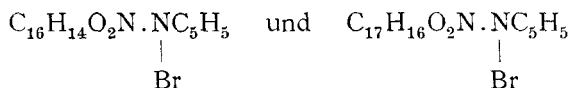


aus  $\gamma$ -Brompropylphthalimid (V) und Magnesiumphenylbromid der Körper VII [2,  $\gamma$ -Brompropyl-3-Phenyl-3-Oxy-Isoindolinon-(1)]



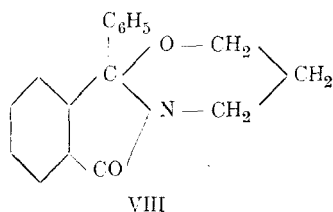
entsteht.

Beide Verbindungen addieren leicht 1 Mol Pyridin, indem die quarternären Pyridiniumsalze



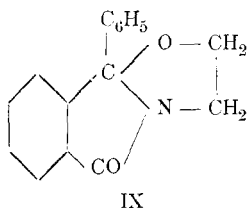
gebildet werden.

Bei der Einwirkung von wässrigen Alkalien werden beide Verbindungen (VI, VII) angegriffen. Die Verbindung VI verschwindet beim Kochen mit 20prozentiger Kalilauge vollständig und beim Ansäuern der alkalischen Lösung fällt eine krystallisierte Substanz aus, die sich als völlig stickstofffrei erwies und durch die Analyse als *o*-Benzoylbenzoesäure erkannt wurde. Die Verbindung VII liefert bei der Einwirkung von Alkalien einen indifferenten Körper. Die Analysen lehren, daß er seine Entstehung einer Abspaltung von einem Molekül HBr verdankt. Da diese Substanz kein Brom zu addieren vermag, ergibt sich aus ihrer Bildungsweise nur die zyklische Formel VIII



Wir haben ferner festgestellt, daß dieselbe zyklische Verbindung (VIII) aus dem Bromkörper (VII) auch durch Einwirkung von Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung sowie durch Einwirkung von Natriumäthylat in äthylalkoholischer Lösung gebildet wird. Es erfolgt also kein Austausch des Halogens gegen Alkoxy, sondern nur Bromwasserstoffabspaltung.

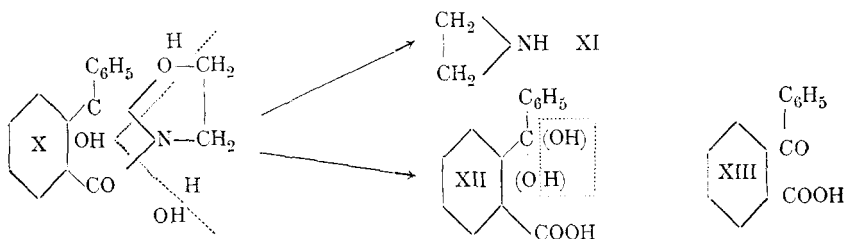
Diese Ergebnisse haben uns auch veranlaßt, Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung sowie Natriumäthylat in äthylalkoholischer Lösung auf den Halogenkörper VI einwirken zu lassen. Auch hier bildet sich in beiden Fällen der gleiche Körper, der ebenfalls, wie die Analysen lehren, durch Abspaltung von HBr aus VI hervorgeht und, da er gesättigt ist, auch nur die zyklische Verbindung IX



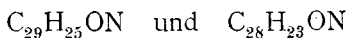
sein kann.

Die Bildung der *o*-Benzoylbenzoesäure durch Einwirkung von Alkalien auf den Bromkörper VI vollzieht sich offenbar, indem zunächst unter Abgabe von HBr der zyklische Körper X entsteht. Derselbe könnte dann unter Aufnahme zweier Moleküle Wasser das leicht zersetzliche Äthylenimin (XI) abspalten, worauf das

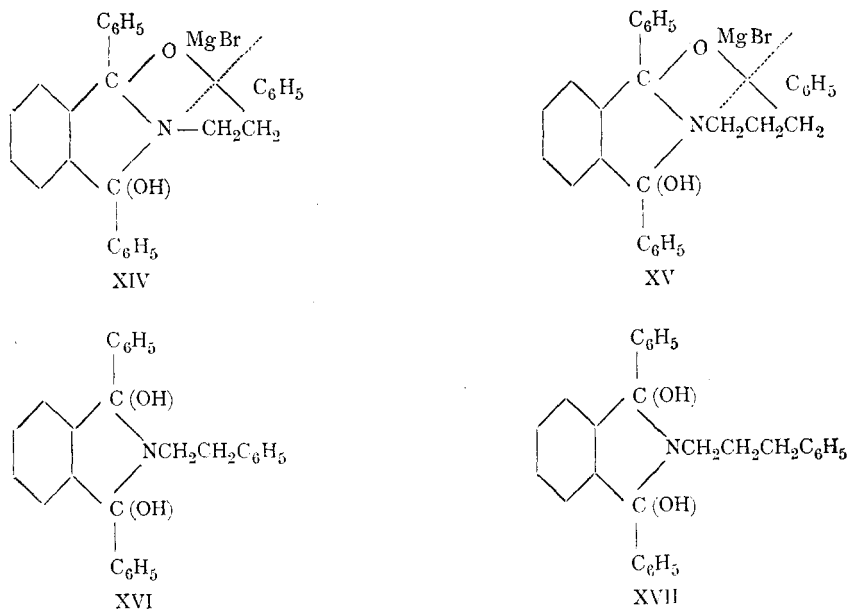
hypothetische Zwischenprodukt (XII) unter Anhydrierung *o*-Benzoylbenzoesäure (XIII) bildet.

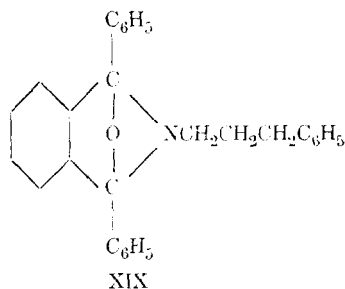
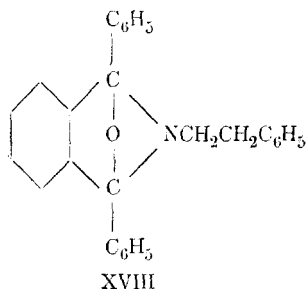


Bei der Einwirkung von Magnesiumphenylbromid auf die beiden zyklischen Verbindungen VIII und IX wurden Körper erhalten, denen die Formeln



zukunft. Die Entstehung dieser Verbindungen ist also in beiden Fällen unter Addition zweier Mole des Magnesiumphenylbromids und darauf folgende Abspaltung eines Moleküls Wasser erfolgt. Diese Reaktion scheint auf Grund folgender Überlegung erklärlich: Es muß die Carbonylgruppe zunächst 1 Mol des Magnesiumphenylbromids aufgenommen haben, während ein zweites Mol für die Öffnung des Ringes verbraucht wurde (XIV, XV). Die so gebildeten ditertiären Alkohole (XVI, XVII) haben dann ein Mol Wasser abgespalten unter Entstehung einer Sauerstoffbrücke (XVIII, XIX) im Isoindolring.





Ein Fall der Entstehung eines Anhydrids eines ditertiären Alkohols bei der Grignard'schen Reaktion ist übrigens vor längerer Zeit von M. Kohn und A. Ostersetzer<sup>1</sup> beschrieben worden. Sie haben beobachtet, daß bei der Einwirkung des Magnesiumphenylbromids auf *N*-Methylisatin ebenfalls zwei Mole  $\text{MgC}_6\text{H}_5\text{Br}$  addiert werden. Es wurde auch hier nicht der primär entstehende ditertiäre Alkohol, sondern nur das Anhydrisierungsprodukt desselben erhalten.

### Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf $\beta$ -Bromäthylphthalimid (IV).

9.6 g Magnesium (2 Atome) werden unter Zusatz von einem Körnchen Jod mit einer Mischung von 62.8 g (2 Mole) konstant siedenden, frisch destillierten, völlig trockenen Brombenzols und 200  $\text{cm}^3$  absoluten, frisch destillierten Äthers übergossen. Man leitet die Reaktion durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade ein. Nach einer viertel bis halben Stunde ist fast alles Magnesium in Lösung gegangen, und das Sieden des Äthers hört auf, worauf man noch eine viertel Stunde auf dem Wasserbade im Sieden erhält.

50.8 g (1 Mol)  $\beta$ -Bromäthylphthalimid werden in 100  $\text{cm}^3$  absoluten Äthers fein suspendiert. Dazu wird die, wie oben angegeben, frisch bereitete Phenylmagnesiumbromidlösung in kleinen Anteilen durch einen Rückflußkühler allmählich zugesetzt, indem von den geringen Resten des nicht in Reaktion getretenen Magnesiums abdekantiert wird. Es tritt stürmische Umsetzung ein. Nachdem die ganze Phenylmagnesiumbromidlösung eingetragen ist, erwärmt man auf dem Wasserbade noch eine viertel Stunde zum Sieden.

Das Reaktionsprodukt wird zwecks Zerlegung der Magnesiumverbindungen in Wasser gegossen und mit verdünnter Schwefelsäure (1:10) zersetzt. Hierauf wird der abgeschiedene Niederschlag abgesaugt und mit Äther, in dem er schwer löslich ist, nachgewaschen.

Die Ausbeute an fast reinem Rohprodukte beträgt 65 g.

<sup>1</sup> Monatshefte 34: 789, 793 (1913).

Die Substanz ist in siedendem Benzol löslich. Die heiße benzolische Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei von dünnen Nadelchen. Schmelzpunkt 189—191°.

Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz ergab folgende Resultate:

- I. 0·1617 *g* lieferten 0·3422 *g* CO<sub>2</sub> und 0·0621 *g* H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·2018 *g* » bei der Cariusbestimmung 0·1134 *g* AgBr.  
 III. 0·2864 *g* » 10·6 *cm*<sup>3</sup> N; bei *t* = 14° und B = 752 *mm* (über 33prozentiger KOH gemessen).

Gefunden: I. C 57·72<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, H 4·29<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; II. Br 23·91<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; III. N 4·32<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Berechnet für C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NBr: C 57·83<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, H 4·25<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, Br 24·07<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, N 4·22<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

### Einwirkung von Pyridin auf C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NBr (VI).

7·9 *g* (2 Mole) Pyridin werden mit 16·6 *g* (1 Mol) C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NBr im Salzwasserbad (Siedepunkt 120°) erhitzt. Die Substanz löst sich in Pyridin zu einer klaren Flüssigkeit, die nach einer Stunde erstarrt. Man erhitzt noch eine weitere Stunde, worauf das Reaktionsprodukt mit Äther angerührt wird. Nach längerem Stehen saugt man das krystallinische Pulver ab und wäscht einige Male mit Äther nach, bis kein Geruch nach Pyridin mehr zu verspüren ist. Die Ausbeute an fast reinem Rohprodukt beträgt 16 *g*.

### Pikrat aus der Pyridiniumverbindung C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N·NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>.

Br

Zur kalten, wässrigen Lösung des Pyridiniumsalzes wird völlig neutrale oder ganz schwach saure Natriumpikratlösung in mäßigem Überschuß zugesetzt. Der zuerst harzige Niederschlag wird bald krystallinisch, worauf er abgesaugt werden kann. Er wird mit Wasser nachgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

- I. 0·2154 *g* lieferten 23·4 *cm*<sup>3</sup> N bei *t* = 24° und B = 738 *mm* über 50prozentiger KOH gemessen.  
 II. 0·2286 *g* » 25 *cm*<sup>3</sup> N bei *t* = 23° und B = 738 *mm* über 50prozentiger KOH gemessen.  
 III. 0·1522 *g* » 16·25 *cm*<sup>3</sup> N bei *t* = 18° und B = 764 *mm* über 33prozentiger KOH gemessen.

Gefunden: I. N 12·12<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; II. N 12·25<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; III. N 12·59<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Berechnet für C<sub>27</sub>H<sub>21</sub>O<sub>9</sub>N<sub>5</sub>: N 12·52<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

**Golddoppelsalz aus der Pyridiniumverbindung**  $C_{16}H_{14}O_2N \cdot NC_5H_5 \cdot Br$

Die wässrige Lösung des Pyridiniumsalzes wird durch Schütteln mit frisch gefälltem Silberchlorid entbromt, das entstandene Silberbromid und unveränderte Silberchlorid wird abfiltriert und das Filtrat mit Goldchloridlösung versetzt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz ergab folgende Resultate:

I. 0·2214 g lieferten beim Glühen 0·0652 g Au.

II. 0·3218 g » » » 0·0953 g Au.

Gefunden: I. Au 29·45<sup>0</sup>/<sub>10</sub>; II. Au 29·61<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

Berechnet für  $C_{21}H_{19}O_2N_2Cl_1Au$ : Au 29·42<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

**Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf  $\gamma$ -Brompropylphthalimid (V).**

Diese Reaktion vollzieht sich analog der Einwirkung des Phenylmagnesiumbromids auf das  $\beta$ -Bromäthylphthalimid.

Die aus 9·6 g (2 Atome) Magnesium und 62·8 g (2 Mole) Brombenzol bereitete Phenylmagnesiumbromidlösung wird in der bereits beschriebenen Weise zu 53·6 g (1 Mol)  $\gamma$ -Brompropylphthalimid zugesetzt. Das Aussehen und die Eigenschaften des Reaktionsproduktes ähneln vollständig dem niederen Homologen. Die Substanz krystallisiert aus Benzol in dünnen Nadeln, die bei 169—171° schmelzen.

Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz ergab folgende Resultate:

I. 20·660 mg lieteren 44·808 mg  $CO_2$  und 8·790 mg  $H_2O$ .<sup>1</sup>

II. 21·240 mg » 46·200 mg  $CO_2$  » 9·135 mg  $H_2O$ .

III. 5·175 mg » 0·2  $cm^3$  N bei  $t = 27^\circ$  und  $B = 718$  mm über 50prozentiger KOH gemessen.

IV. 5·480 mg » 0·21  $cm^3$  N bei  $t = 26^\circ$  und  $B = 718$  mm über 50prozentiger KOH gemessen.

V. 6·387 mg » 3·580 mg AgBr.

VI. 5·825 mg » 3·260 mg AgBr.

Gefunden: I. C 59·15<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, H 4·76<sup>0</sup>/<sub>10</sub>; II. C 59·32<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, H 4·81<sup>0</sup>/<sub>10</sub>; III. N 4·15<sup>0</sup>/<sub>10</sub>; IV. N 4·13<sup>0</sup>/<sub>10</sub>; V. Br 23·85<sup>0</sup>/<sub>10</sub>; VI. Br 23·81<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

Berechnet für  $C_{17}H_{16}O_2NBr$ : C 58·95<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, H 4·66<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, N 4·04<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, Br 23·09<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

<sup>1</sup> Die Mikroelementaranalysen danken wir A. Ruppert.

### Einwirkung von Pyridin auf $C_{17}H_{16}O_2NBr$ (VII).

7.9 g (2 Mole) Pyridin werden mit 17.3 g  $C_{17}H_{16}O_2NBr$  (1 Mol) im Salzwasserbad (Siedepunkt  $120^\circ$ ) erhitzt. Die anfangs klare Lösung erstarrt nach ungefähr 2 Stunden zu einer zähen, durchsichtigen Masse. Man löst in wenig Wasser und dampft auf dem Wasserbad in einer Schale ein, worauf sich ein fester Körper abscheidet. Derselbe wird mit Äther angerührt, abgesaugt und mit Äther nachgewaschen.

Die Ausbeute beträgt 16.5 g.

### Golddoppelsalz aus der Pyridiniumverbindung $C_{17}H_{16}O_2N \cdot NC_3H_5 \cdot Br$ .

Die Darstellung des Golddoppelsalzes geschieht in gleicher Weise wie bei dem um ein C ärmeren Pyridiniumbromid. Auch in seinen Eigenschaften unterscheidet sich dieses Salz kaum von dem früher beschriebenen.

Die Analyse des vakuumtrockenen Golddoppelsalzes ergab folgende Resultate:

- I. 0.2940 g lieferten beim Glühen 0.0837 g Au.  
 II. 0.3379 g » » » 0.0965 g Au.

Gefunden: I. Au 28.47 $\frac{0}{10}$ ; II. Au 28.56 $\frac{0}{10}$ .

Berechnet für  $C_{22}H_{21}O_2N_2Cl_4Au$ : Au 28.82 $\frac{0}{10}$ .

### Einwirkung von Kalilauge auf $C_{16}H_{14}O_2NBr$ (VI).

10 g  $C_{16}H_{14}O_2NBr$  werden mit 100  $cm^3$  20prozentiger Kalilauge ungefähr während 4 Stunden unter Rückfluß über freier Flamme zum lebhaften Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit ist die Substanz in Lösung gegangen. Man verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und filtriert von eventuell ungelöst gebliebenen Fragmenten ab. Das Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, der nach mehreren Stunden ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Der Körper krystallisiert aus Benzol-Petroläther und schmilzt bei  $124^\circ$ .

Die Analyse der Substanz ergab folgende Resultate:

0.1623 g lieferten 0.4404 g  $CO_2$  und 0.0676 g  $H_2O$ .

Gefunden: C 74.01 $\frac{0}{10}$ , H 4.66 $\frac{0}{10}$ .

Berechnet für  $C_{14}H_{10}O_3$ : C 74.3 $\frac{0}{10}$ , H 4.4 $\frac{0}{10}$ .

Die Substanz ist stickstofffrei. Sie ist eine Säure, für welche die Analysen die Zusammensetzung  $C_{14}H_{10}O_3$  ergeben. Diese Zusammensetzung kommt der *o*-Benzoylbenzoesäure zu, nur im Schmelzpunkt zeigte sich eine kleine Differenz, da wir  $124^\circ$  gefunden hatten, während in der Literatur  $127^\circ$  angegeben wird.



Wir haben daher auch eine Probe der Substanz aus siedendem Wasser umkrystallisiert und nachher im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Nun wurde ein Schmelzpunkt von 124—126° ermittelt. Es steht also außer Zweifel, daß *o*-Benzoylbenzoesäure vorliegt.

### Einwirkung von Kalilauge auf $C_{17}H_{16}O_2NBr$ (VII).

10 g  $C_{17}H_{16}O_2NBr$  werden mit 100  $cm^3$  20prozentiger Kalilauge 2 Stunden über freier Flamme in lebhaftem Sieden erhalten. Es scheidet sich eine ölige Substanz ab, die in der Kalilauge unlöslich ist und beim Erkalten zu einem festen Kuchen erstarrt.

Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man reine, weiße Krystalle, die vakuumtrocken bei 126—128° schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

- I. 4·462 mg lieferten 12·614 mg  $CO_2$  und 2·389 mg  $H_2O$ .
- II. 4·317 mg » 12·202 mg  $CO_2$  und 2·290 mg  $H_2O$ .
- III. 6·314 mg » 0·316  $cm^3$  N,  $t = 23\cdot5^\circ$  und  $B = 730$  mm über 50prozentiger KOH gemessen.
- IV. 5·913 mg » 0·295  $cm^3$  N,  $t = 24^\circ$  und  $B = 725$  mm über 50prozentiger KOH gemessen.

Gefunden: I. C 77·10%, H 5·99%; II. C 77·09%, H 5·94%; III. N 5·53%;  
IV. N 5·47%.

Berechnet für  $C_{17}H_{15}O_2N$ : C 76·98%, H 5·71%, N 5·28%.

### Einwirkung von Natriumäthylat auf $C_{16}H_{14}O_2NBr$ (VI).

Zu einer aus 2·3 g (1 Atom) Natrium und 60  $cm^3$  Äthylalkohol bereiteten Natriumäthylatlösung werden 33·2 g (1 Mol)  $C_{16}H_{14}O_2NBr$  (VI) zugesetzt. Das Gemisch wird 1 Stunde im Ölbad im Sieden erhalten und das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen. Man saugt vom entstandenen Niederschlag ab und wäscht so lange mit Wasser nach, bis das Filtrat keine Reaktion auf Brom zeigt.

Die Ausbeute an fast reinem Rohprodukt beträgt 25 g, was fast 100% der Theorie entspricht.

Die Substanz kann aus Alkohol krystallisiert werden; sie schmilzt bei 148°.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

- I. 20·280 mg lieferten 56·745 mg  $CO_2$  und 9·430 mg  $H_2O$ .
- II. 20·375 mg » 56·995 mg  $CO_2$  und 9·720 mg  $H_2O$ .
- III. 8·135 mg » 0·422  $cm^3$  N;  $t = 14^\circ$ ,  $B = 713$  mm über 50prozentiger KOH gemessen.
- IV. 7·570 mg » 0·378  $cm^3$  N;  $t = 15^\circ$ ,  $B = 713$  mm über 50prozentiger KOH gemessen.

Gefunden: I. C 76·31%, H 5·2%; II. C 76·29%, H 5·34%; III. N 5·79%;  
IV. N 5·55%.

Berechnet für  $C_{16}H_{13}O_2N$ : C 76·49%, H 5·21%, N 5·58%.

Herr Dr. Karl Hlawatsch hatte die Liebenswürdigkeit, den Körper kristallographisch zu untersuchen, und teilt darüber folgendes mit:

Das mir übergebene Präparat bestand aus ungefähr sechseckigen Blättchen von ziemlich starker Doppelbrechung, auf denen eine stumpfe Bisektrix senkrecht stand. Der stumpfe Winkel von mehr als  $70^\circ$  wurde von der dem größten

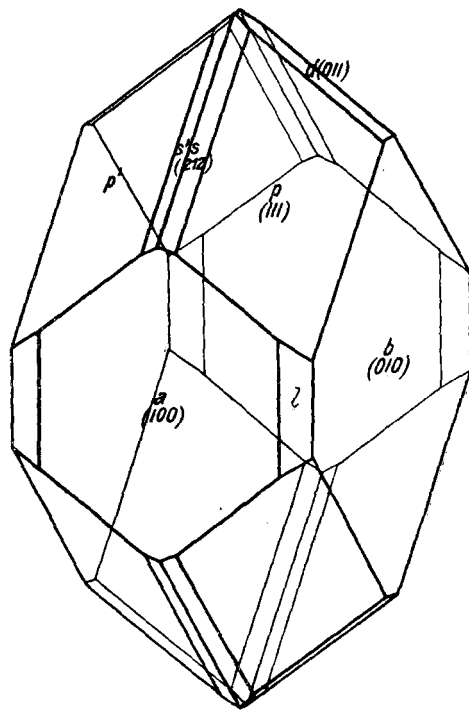


Fig. 1.

Zyklische Verbindung IX ( $C_{16}H_{13}O_2N$ ).

Brechungsexponenten entsprechenden Richtung halbiert. Aus warm übersättigten alkoholischen Lösungen erhält man beim Abkühlen ähnliche, nach der gleichen Fläche tafelige Krystalle von den gleichen optischen Eigenschaften; aus wenig übersättigten, bei langsamem Abkühlen oder Verdunsten in der Kälte, erhält man rhombendodekaederähnliche Krystalle. Dieselben gehören dem rhombischen Krystallsystem an und zeigen in annähernd gleicher Entwicklung (010), (100), (111), untergeordneter und mit meist schmalen Flächen: (011), (212), (410). Fig. 1 gibt ein idealisiertes Bild davon. Ebene der optischen Achsen ist (001), auf (100) steht eine spitze, negative Bisektrix ( $\alpha$ ) mit einem Achsenwinkel von  $61^\circ 19'$  für mittlere Farben, die Dispersion ist nicht sehr stark  $v > \rho$ . Der Brechungsexponent  $a$  konnte am Totalreflektometer gemessen werden, er ist  $1.6256$ , die Doppelbrechungen ( $\gamma - \beta$ ) und ( $\beta - \alpha$ ) betragen  $0.0049$ , beziehungsweise  $0.0443$ ; daraus ergibt sich für  $\beta = 1.6699$ , für  $\gamma = 1.6748$ .

Aus den in folgender Tabelle zusammengestellten Messungsergebnissen ergibt sich das Achsenverhältnis  $a : b : c = 0.95190 : 1 : 0.78311$ , aus dem Molekulargewicht  $251.130$  und der (mittels Schwebemethode bestimmten) Dichte von  $1.3211$  ergibt sich daraus  $x : \psi : \omega = 7.7312 : 8.1220 : 6.0546$ , wobei ein kubooktaedrisches Gitter zugrunde gelegt wurde, für das Pinakoidparallelepiped also das doppelte Molekularvolumen angenommen wurde, (380, 184).

<i>Bstb</i>	Ind.	Anz.	$\varphi$	$\rho$	$\varphi$	$\rho$	Kant.	Wink.
<i>b</i>	010	25	0° 03'	90° 00'	0° 00'	90° 00'	<i>p</i> : <i>p'</i>	60° 49'
<i>a</i>	100	24	89 56	90 01	90 00	90 00		
<i>l</i>	410	15	76 38	89 59	76 36	90 00	<i>p</i> : <i>p'''</i>	64 14·6'
<i>d</i>	011	26	0 02	36 42·8'	0 00	36 42·2'		
<i>p</i>	111	56	46 37·1'	47 07·8	46 24·7'	46 14	<i>ss'''</i>	72 32·6
<i>s</i>	212	28	63 46·6	41 04·3	64 32·9	40 56·1	<i>s</i> : <i>s'</i>	32 42·6

Die für die im allgemeinen sehr gute Ausbildung der Kr. schlechte Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung (die Rechnung wurde durch Ausgleich der Werte für die einzelnen Flächen geführt) ist bedingt durch starkes Schwanken der Werte bei *p*, welche meist mehrfache, um fast 1° auseinanderliegende Reflexe lieferten, so daß die Möglichkeit einer geringeren Symmetrie (monoklin) mit Zwillingsbildung nach 100 [in der gewählten Aufstellung (010)] vorhanden ist; da jedoch bei *d* (011) stets einfache, wenn auch meist nicht sehr lichtstarke Reflexe vorlagen, die nie der unter dieser Annahme errechneten Lage für (101) (recte 011) entsprachen und auch die optischen Eigenschaften keinen Anhaltspunkt dafür gaben, so wurde die rhombisch bipyramidale Klasse, für welche auch Ätzfiguren auf 010 sprachen (symmetrisch liegende Sechsecke), angenommen.

### Einwirkung von Natriumäthylat auf $C_{17}H_{16}O_2NBr$ (VII).

Zu einer aus 2·3 g Natrium und 60  $cm^3$  Alkohol bereiteten Natriumäthylatlösung werden 34·6 g  $C_{17}H_{16}O_2NBr$  zugesetzt. Man erhitzt unter Rückflußkühlung 1 Stunde in der Ölbad, worauf das entstandene Reaktionsprodukt in Wasser gegossen wird. Die anfangs ölig ausfallende Substanz wird bald fest und kann abgesaugt werden.

Die Ausbeute beträgt 25 g, was fast 100% der Theorie entspricht.

Die aus verdünntem Alkohol krystallisierende Substanz schmilzt bei 126—128°.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

- I. 19·885 mg lieferten 55·785 mg  $CO_2$  und 10·775 mg  $H_2O$ .
- II. 20·600 mg » 57·990 mg  $CO_2$  und 11·140 mg  $H_2O$ .
- III. 20·310 mg » 57·290 mg  $CO_2$  und 10·580 mg  $H_2O$ .
- IV. 9·870 mg » 0·485  $cm^3$  N;  $t = 14^\circ$ ,  $B = 714$  mm über 50prozentiger KOH gemessen.
- V. 9·900 mg » 0·485  $cm^3$  N;  $t = 14^\circ$ ,  $B = 714$  mm über 50prozentiger KOH gemessen.

Gefunden: I. C 76·51%, H 6·06%; II. C 76·77%, H 6·05%; III. C 76·93%, H 5·829%; IV. N 5·49%; V. N 5·47%.

Berechnet für  $C_{17}H_{15}O_2N$ : C 76·98%, H 5·71%, N 5·28%.

Auch der Mischschmelzpunkt mit dem durch Einwirkung von wässrigem Kali auf VI erhaltenen Körper ergab keine Depression, so daß die Identität außer Zweifel steht.

Herr Dr. Karl Hlawatsch teilt über die Krystallform des Körpers folgendes mit:

Kurze, dicke, wasserhelle Prismen von gerader Auslösung, in der Längsrichtung =  $b$ -Achse, liegt  $\alpha$ . Senkrecht auf der einen, nahezu symmetrisch zu den beiden anderen liegenden Fläche steht eine spitze Bisektrix  $2V$ , sehr groß, Achsen außerhalb des Gesichtsfeldes, die Achsenebene liegt in der Längsrichtung. Einige Krystalle zeigten Bilder wie von Zwillingskrystallen.

Doppelbrechung  $\beta - \alpha$  0.051.

Die Flächen zeigten meist mehrfache Reflexe, so daß eine größere Anzahl Krystalle als sonst gemessen wurden. Das Element  $q_0$  (Verhältnis  $b:c$ ) kann noch nicht als gesichert angesehen werden, da Endflächen fast stets fehlen; wenn sie vorhanden sind, so meist sehr klein und mit sehr schlechten Reflexen oder nur Schimmer. Das angeführte  $q_0$  ist aus einer einzigen Messung berechnet.

Krystallsystem monoklin-domatische Klasse?

$$a:b:c = 1.8912:1:2.5078, \beta = 93, 213\frac{3}{4}' = 180 - \mu,$$

$$p_0 = 1.29615, q_0 = 2.50350.$$

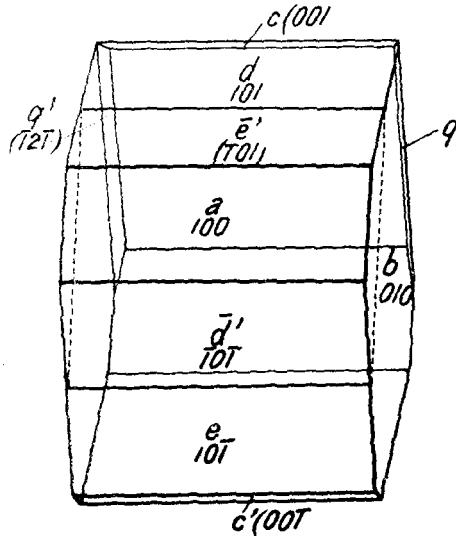


Fig. 2.

Zyklische Verbindung VIII  $C_{17}H_{15}O_2N$  (Zwilling nach (100)).

Bshc	Symb.	Anz.	$\varphi$		$\rho$	
			gemessen		berechnet	
$b$	010	13	Polargestellt.			
$a$	100	27	90° 02'	90° 02'	90° 00'	90° 00'
$c$	001	3	2 11	89 59	3 213 $\frac{3}{4}$ '	90 00
$d$	101	27	53 37	89 58	53 37	90 00
$e$	$\bar{1}01$	30	— 51 06.	89 58	51 06.	90 00
$o$	$\bar{1}\bar{2}\bar{1}$	1	— 128 10	17 37	— 128 55	1* 37
$f$	$\bar{2}01$	2	71 29	90 00	— 69 22	90 00
$h$	501	1	83 52	90 —	81 14	90 00
$q$	012	1	0 35	38 40	3 213 $\frac{3}{4}$ '	38 39

Eine gerade deutliche Spaltbarkeit geht nach  $e$  (101). Um einen Vergleich mit der früher gegebenen Verbindung anzustellen, müßte die Fläche  $q$  den Index (011) erhalten,  $o$  demnach 141, bei  $C_{16}H_{13}O_2N$  müßte eine Änderung der Aufstellung vorgenommen werden, so daß die  $c$ -Achse zur  $b$ -Achse, die  $b$ -Achse zur  $a$ -Achse würde, doch ist es mit Rücksicht auf das nicht sichergestellte Element  $q_0$  noch nicht statthaft, eingehendere Vergleiche anzustellen; auffallend ist, daß das minder symmetrisch gebaute Molekül der höher symmetrischen Krystallklasse angehört.

### Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf $C_{16}H_{13}O_2N$ (IX).

3 Mole einer in der üblichen Weise bereiteten Phenylmagnesiumbromidlösung werden zu 1 Mol (25 g)  $C_{16}H_{13}O_2N$ , das in 100  $cm^3$  absoluten Äthers fein suspendiert ist, ziemlich rasch hinzugefügt. Man erhitzt das Gemisch 1 Stunde auf dem Wasserbade zum Sieden, gießt es hierauf in Wasser und zersetzt die Magnesiumverbindungen durch Zusatz von Ammonchlorid. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt; er enthält auch erhebliche Mengen von Diphenyl. Zur Entfernung des letzteren bläst man Wasserdampf ein.

Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 28 g.

Die Substanz ist in Benzol leicht löslich, schwer löslich in Alkohol und Äther. Sie wird daher zur Reinigung in Benzol gelöst; auf Zusatz von Alkohol scheiden sich im Laufe eines Tages schneeweiße körnige Krystalle ab, die bei mikroskopischer Betrachtung als würfelförmliche Gebilde erscheinen und im vakuumtrockenen Zustande bei  $172^\circ$  schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

- I. 0·1623 g lieferten 0·5136 g  $CO_2$  und 0·0883 g  $H_2O$ .  
 II. 0·2463 g » 0·805  $cm^3$  N;  $t = 16^\circ$ ,  $B = 745$  mm.  
 Gefunden: I. C 86·31 $^0_0$ , H 6·09 $^0_0$ ; II. N 3·74 $^0_0$ .  
 Berechnet für  $C_{28}H_{23}ON$ : C 86·37 $^0_0$ , H 5·96 $^0_0$ , N 3·6 $^0_0$ .

### Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf $C_{17}H_{15}O_2N$ (VIII).

3 Mole Phenylmagnesiumbromidlösung werden zu 1 Mol (26·5 g)  $C_{17}H_{15}O_2N$ , das in 100  $cm^3$  absoluten Äthers fein suspendiert ist, zugesetzt. Das Gemisch wird 1 Stunde auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt, hierauf in Wasser gegossen und mit Ammonchlorid zersetzt. Man äthert aus, destilliert den Äther ab und bläst in den Rückstand zur Entfernung des Diphenyls Wasserdampf ein.

Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 30 g.

Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, schwerer in Äther, noch schwerer löslich in Alkohol. Sie krystallisiert aus Benzol auf Zusatz von Alkohol in weißen, ihrem niederen Homologen außerordentlich ähnlichen Krystallen, die bei  $194^\circ$  schmelzen.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

- I. 0·1532 *g* lieferten 0·4853 *g* CO<sub>2</sub> und 0·0893 *g* H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·2073 *g* » 6·35 *cm*<sup>3</sup> N; *t* = 17°, B = 771 *mm* über 33prozentiger KOH gemessen.  
 III. 21·315 *mg* » 67·170 *mg* CO<sub>2</sub> und 11·270 *mg* H<sub>2</sub>O.  
 IV. 20·320 *mg* » 63·885 *mg* CO<sub>2</sub> » 11·050 *mg* H<sub>2</sub>O.  
 V. 20·615 *mg* » 65·295 *mg* CO<sub>2</sub> » 11·450 *mg* H<sub>2</sub>O.  
 VI. 20·310 *mg* » 64·210 *mg* CO<sub>2</sub> » 11·310 *mg* H<sub>2</sub>O.  
 VII. 5·390 *mg* » 0·186 *cm*<sup>3</sup> N; *t* = 15°, B = 710 *mm* über 50prozentiger KOH gemessen.  
 VIII. 10·045 *mg* » 0·33 *cm*<sup>3</sup> N; *t* = 15°, B = 710 *mm* über 50prozentiger KOH gemessen.  
 IX. 7·065 *mg* » 0·256 *cm*<sup>3</sup> N; *t* = 15°, B = 706 *mm* über 50prozentiger KOH gemessen.  
 X. 7·540 *mg* » 0·276 *cm*<sup>3</sup> N; *t* = 17°, B = 703 *mm* über 50prozentiger KOH gemessen.

Gefunden: I. C 86·39<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, H 6·52<sup>0</sup>/<sub>10</sub>; II. N 3·62<sup>0</sup>/<sub>10</sub>; III. C 85·94<sup>0</sup>/<sub>10</sub>,  
 H 5·92<sup>0</sup>/<sub>10</sub>; IV. C 85·75<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, H 6·09<sup>0</sup>/<sub>10</sub>; V. C 86·38<sup>0</sup>/<sub>10</sub>,  
 H 6·22<sup>0</sup>/<sub>10</sub>; VI. C 86·22<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, H 6·23<sup>0</sup>/<sub>10</sub>; VII. N 3·82<sup>0</sup>/<sub>10</sub>;  
 VIII. N 3·64<sup>0</sup>/<sub>10</sub>; IX. N 3·99<sup>0</sup>/<sub>10</sub>; X. N 3·98<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

Berechnet für C<sub>29</sub>H<sub>25</sub>ON: C 86·35<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, H 6·25<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, N 3·48<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.