

Die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf *o*-Phthalonitril

(II. Mitteilung)

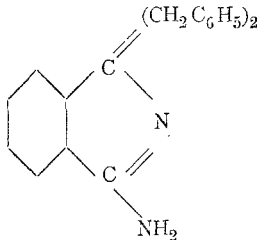
Von

Richard Weiß und Gaspar Schlesinger

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1927)

Durch Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf *o*-Phthalonitril erhielten Weiß und Freund¹ eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{22}H_{20}N_2$,



der sie auf Grund ihrer Umsetzungen die Formel eines 3,3-Dibenzyl-1-aminoisoidols zuschrieben.

Neben dieser farblosen Verbindung entstand auch ein braungefärbter Körper, der jedoch nicht isoliert werden konnte.

Um das Verhalten des *o*-Phthalonitrils gegenüber anderen Grignard'schen Verbindungen zu prüfen, wurde die Einwirkung des Phenylmagnesiumbromids untersucht.

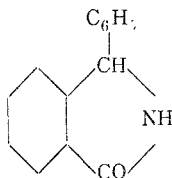
Aus dem Reaktionsgemenge dieser beiden Reagentien wurde in der weiter unten beschriebenen Weise zuerst eine aus Eisessig in dunkelvioletten Krystallen vom Schmelzpunkt 234 bis 236° sich abscheidende Base der Zusammensetzung $C_{20}H_{14}N_2$ isoliert. Die Farbe der Verbindung gleicht ungefähr der des Krystallvioletts. Der Körper ist nur im krystallisierten Zustand beständig. Seine violetten Lösungen in Eisessig oder anderen organischen Lösungsmitteln zersetzen sich bei Erwärmen oder längerem Stehen bei Zimmertemperatur, wobei die ursprüngliche Färbung allmählich in Braun übergeht. Die zur Sirupkonsistenz eingedickte Eisessigmutterlauge der violetten Base scheidet nach mehrwöchigem Stehen farblose Krystalle ab, die nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Benzol bei 164° schmolzen. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{14}H_{11}O_2N$. Ein Vergleich mit den Schmelzpunkten der bekannten

¹ Weiß und Freund, M. 45, 105.

Substanzen der gleichen Bruttoformel ließ die Identität dieser Verbindung mit dem *o*-Benzoylbenzamid vermuten. Das aus *o*-Benzoylbenzoesäure hergestellte Vergleichspräparat zeigte sich auch in jeder Beziehung mit der von uns erhaltenen Verbindung identisch.

Krystallisiert man das aus der braunen sirupösen Eisessigmutterlauge abgeschiedene Gemenge aus Alkohol, so scheiden sich weiße große Warzen ab, die bei 169° unter Grünwerden schmelzen. Die Analysenresultate liefern für diesen Körper die Formel $C_{14}H_{16}N_2O_3$.

Um einen Einblick in die Konstitution der dunkelvioletten Verbindung vom Schmelzpunkt 234 bis 236° zu gewinnen, wurde dieselbe mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor in Eisessiglösung reduziert. Dabei ließ sich eine krystallisierte Verbindung vom Schmelzpunkt 218 bis 220° isolieren, der nach den Analyseergebnissen die Formel $C_{14}H_{11}ON$ zuerkannt werden mußte. Diese Zusammensetzung und der Schmelzpunkt machten es wahrscheinlich, daß hier das Phenylphthalimidin

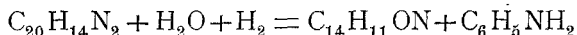


entstanden war. Wir stellten daher nach den Angaben von R. E. Rose aus *o*-Benzoylbenzoesäure das Anhydroxim derselben dar und reduzierten dasselbe zum Phenylphthalimidin. Ein Mischschmelzpunkt mit der von uns durch Reduktion der violetten Base erhaltenen Verbindung zeigte keine Depression. Beide Verbindungen verhielten sich auch beim Erhitzen vollkommen gleich, was später ausführlicher beschrieben werden wird.

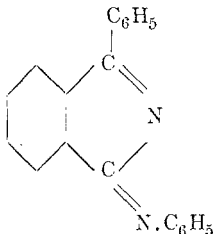
Doch muß erwähnt werden, daß in einer Beziehung zwischen dem Verhalten des aus der *o*-Benzoylbenzoesäure hergestellten Phenylphthalimidins und unserem durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure erhaltenem Reaktionsprodukt eine Verschiedenheit festgestellt wurde. R. E. Rose berichtet, daß Phenylphthalimidin durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Säurechloriden grün gefärbt wird, was wir auch durch eine Nachprüfung an dem nach seinen Angaben hergestellten Produkte bestätigt fanden. Bei der gleichen Behandlung des aus der violetten Base erhaltenen Reaktionsproduktes trat keine Grünfärbung ein, sondern es zeigte sich ein gelber Farbton. Doch glauben wir, daß trotz dieser Verschiedenheit der Farbreaktion der beiden Substanzproben an ihrer Identität nicht zu zweifeln ist, denn nicht nur Schmelzpunkte und Mischschmelzpunkt und ihr Verhalten beim Erhitzen sind gleich, sondern auch die Löslichkeit in mehreren Lösungsmitteln: Alkohol, Methylalkohol, Äther, Petroläther, Benzol ließ keinen Unterschied erkennen. Wir

glauben vielmehr, daß die Farbreaktion schon durch geringe Verunreinigungen beeinflusst wird.

Durch die Reduktion mit Jodwasserstoffsäure wurde also ein Benzolkern und ein Stickstoffatom aus der ursprünglichen Base abgespalten. Man kann annehmen, daß der Prozeß nach der folgenden Gleichung vor sich gegangen ist.



Als Folge der Unfähigkeit der Jodwasserstoffsäure, Kohlenstoffbindungen zu lösen, ergibt sich, daß in der ursprünglichen Base das abgespaltene Anilin durch seinen Stickstoff an das Skelett des Phenylphthalimidins gebunden war. Der Anilrest ist also durch Hydrolyse abgespalten worden und war daher an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden, an dem nun im Reduktionsprodukt der Sauerstoff haftet. Die addierten Wasserstoffatome haben sich demnach an die Doppelbindung angelagert, die zwischen dem Stickstoffatom und dem Methankohlenstoffatom des Phenylphthalimidins in der ursprünglichen Base vorhanden war. Für diese Verbindung folgt aus diesen Darlegungen die Formel eines Phenyl-isoindolon-anils



Diese Konstitutionsformel erklärt zwanglos die Farbe der Verbindung als eine Folge der in ihr enthaltenen konjugierten Doppelbindung und das Entstehen des *o*-Benzoylbenzamids, das nach dieser Auffassung bloß als hydrolytisches Spaltungsprodukt bei der Aufarbeitung des Grignard'schen Reaktionsgemenges erscheint. Ein normales Reaktionsprodukt von Phenylmagnesiumbromid und *o*-Phthalonitril müßte die Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2$ aufweisen. Da die von uns erhaltene Verbindung die Bruttoformel $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2$ besitzt, muß sie ihre Entstehung einer Oxydation verdanken.

Zur Feststellung der basischen Eigenschaften der Verbindung versuchten wir die Darstellung seines salzsauren Salzes, das sich jedoch in kurzer Zeit zersetzte. Dagegen konnte das perchlorsaure Salz leicht gefaßt und analysiert werden. Es stellt hellgrüne Nadeln von metallischem Glanz dar und enthält auf 1 Molekül der Base 1 Mol Perchlorsäure.

Da schon eine geringe Abänderung der Versuchsbedingungen auf den Verlauf der Reaktion einen großen Einfluß ausübt, haben wir im folgenden die Versuche genauer beschrieben, als es sonst bei Veröffentlichungen üblich ist.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Experimentelles.

Darstellung des Phenyl-isoindolon-anils.

Zu einer Lösung von 15 g Phthalonitril in absolutem Benzol wurde eine aus 46 g Brombenzol und 7·2 g Magnesium bereitete ätherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid allmählich zufließen gelassen, wobei unter Abscheidung eines gelben Niederschlages sich die Lösung dunkelgrün färbte. Nach mehrmaligem Umschütteln und Stehenlassen über Nacht erfolgte die Zersetzung durch Zufügen einer gesättigten eiskalten Chlorammonlösung. Hierbei ging die dunkelgrüne Farbe in Braunrot über, und gleichzeitig setzten sich schmutzige graue Massen ab.

Die abgehobene und filtrierte benzolätherische Lösung wurde zwecks Entfernung des Diphenyls und des Lösungsmittels der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei diese Art der Entfernung des Lösungsmittels sich als zweckmäßig erwiesen hat, da beim Abdestillieren des Benzoläthergemenges harzige zähe Massen an der Wandung des Gefäßes zurückbleiben und die Entfernung des Diphenyls verhindern.

Die im Destillationskolben zurückbleibende wässrige Lösung schied nach dem Abfiltrieren von dem nunmehr dunkelgrünen Harz beim Erkalten weiße Krystalldrusen ab.

Der dunkelgrüne Rückstand wurde im Vakuum auf dem Wasserbade von der anhaftenden Feuchtigkeit befreit und hierauf mit wenig kaltem Pyridin angerührt. Die Lösung färbte sich dunkelgrün und schied dunkle, krystallisierte Klumpen aus, die, aus Eisessig oder Aceton umkrystallisiert, violette, metallisch glänzende, schwerlösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 234 bis 236° lieferten.

Dieselben Nadeln erhält man, wenn der amorphe Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert wird, aber in noch schlechterer Ausbeute. Aus 33 g *n*-Phthalonitril entstanden 0·6 g Phenyl-isoindolon-anil.

0·1878 g Substanz gaben 0·5823 g CO₂ und 0·0814 g H₂O.

Ber. für C₂₀H₁₄N₂: 85·07% C und 5·00% H.

Gef.: 84·56% C, 4·85% H.

0·2095 g Substanz gaben 19·6 cm³ N bei 21° und 748 mm.

Ber. für C₂₀H₁₄N₂: 9·93% N.

Gef.: 10·69% N.

Der bei der Chlorammonzersetzung entstandene Niederschlag färbt sich nach mehrstündigem Digerieren mit Kalilauge am Wasserbad intensiv grün. Das so behandelte Gemenge wurde ebenso aufgearbeitet wie der Rückstand aus der Benzol-Ätherlösung, wobei sich dieselben dunkelvioletten Krystalle isolieren ließen.

Das Eisessigfiltrat des Phenyl-anil-isoindols verliert beim Kochen oder nach längerem Stehen seine dunkelgrüne Farbe und wird braun. Nach Verdampfen des Lösungsmittels am Wasserbad

bleibt eine dunkelbraune sirupöse Masse zurück, die nach mehrwöchigem Stehen von weißen Krystallen durchsetzt war. Die Krystalle, durch Absaugen von dem zähen Öl getrennt und mehrmals aus Benzol umkrystallisiert, schmolzen bei 164° und erwiesen sich als Amid der Benzoylbenzoesäure.

- I. 2·880 mg Substanz gaben 7·930 mg CO_2 und 1·336 mg H_2O .
 II. 21·250 mg » » 58·060 mg CO_2 » 9·510 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$: 74·63% C und 4·93% H.

Gef.: I. 75·00% C und 5·19% H.

» II. 74·52% C » 5·01% H.

- I. 2·901 mg Substanz gaben 0·1705 cm^3 N bei 19° und 740 mm.
 II. 6·040 mg » » 0·365 cm^3 N » 16° » 715 mm.

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$: 6·22% N.

Gef.: I. 6·69% N.

» II. 6·72% N.

Zur Kontrolle stellten wir aus *o*-Benzoylbenzoesäure durch Behandeln mit überschüssigem Thionylchlorid das Chlorid derselben dar und verwandelten es durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak in das entsprechende Säureamid. Ein Mischschmelzpunkt beider Substanzen zeigte keine Depression.

Löst man das aus der braunen Eisessigmutterlauge abgeschiedene krystallinische Gemenge in Alkohol, so scheidet sich beim Erkalten nicht das Amid der *o*-Benzoylbenzoesäure, sondern eine nach wiederholtem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel bei 169° unter Grünwerden schmelzende, in schönen großen Warzen krystallisierende Substanz aus. Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Rast war nicht möglich, da schon unterhalb des Schmelzpunktes der Kampfermischung Grünfärbung und Undurchsichtigkeit eintrat.

- I. 5·665 mg Substanz gaben 13·347 mg CO_2 und 3·035 mg H_2O .
 II. 4·150 mg » » 9·769 mg CO_2 » 2·253 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$: 64·58% C und 6·20% H.

Gef.: I. 64·26% C und 6·00% H.

» II. 64·20% C » 6·08% H.

5·850 mg Substanz gaben 0·525 cm^3 N bei 21° und 727 mm.

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$: 10·77% N.

Gef.: 9·97% N.

Darstellung des perchlorsauren und salzsauren Salzes des Phenylisoindolon-anils.

Zu einer Lösung von 0·02 g des Phenylisoindolon-anils in Aceton wurde eine 20prozentige Lösung von Perchlorsäure hinzugefügt.

Es schieden sich sogleich goldgrün glänzende Nadeln ab, die in Aceton schwer löslich waren.

19·500 mg Substanz gaben 8·055 mg AgCl.

Ber. für $C_{20}H_{15}O_4N_2Cl$: 9·27% Cl.

Gef.: 10·22% Cl.

Das analog dargestellte salzsaure Salz schied sich auch sogleich unter Bildung von langen, dunkelblauen Nadeln ab. Die Lösung bräunte sich aber, und nach längerem Stehen trat unter Dunkelbraunfärbung vollständige Zersetzung ein.

Reduktion des Phenyl-isoindolon-anil.

0·75 g Phenyl-isoindolon-anil wurden in Eisessig gelöst und mit 3 cm³ Jodwasserstoffsäure und 1 g rotem Phosphor ³/₄ Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Hierbei trat unter Entfärbung Reaktion ein. Die filtrierte Eisessiglösung schied beim Verdünnen mit Wasser einen geringen Niederschlag ab und entfärbte sich auf Zusatz von schwefliger Säure. Beim darauffolgenden Zufügen von Alkali vermehrte sich der Niederschlag und ließ sich mit Äther ausschütteln. Derselbe blieb aus der mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung nach Abdampfen des Lösungsmittels als eine bräunliche Masse zurück, die sich aus Benzol in feinen Krystallen abschied. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren wurde die Substanz analysenrein und schmolz im auf 115° vorgewärmten Schwefelsäure- oder Silbernitritbad scharf zwischen 218 bis 220°, wobei die Schmelze eine helle Rosafärbung annahm. In dem von uns zuerst benutzten Roth'schen Schmelzpunktapparat konnten wir überhaupt keinen Schmelzpunkt feststellen. Die Substanz bräunte sich über 200°, war jedoch bei 250° noch nicht geschmolzen.

20·580 mg Substanz gaben 60·320 mg CO₂ und 9·450 mg H₂O.

Ber. für $C_{14}H_{11}ON$: 80·35% C und 5·30% H.

Gef.: 79·94% C, 5·14% H.

6·330 mg Substanz gaben 0·362 cm³ N bei 15° und 715 mm.

Ber. für $C_{14}H_{11}ON$: 6·70% N.

Gef.: 6·38% N.

Zum Vergleich stellten wir nach den Angaben von Robert Eostafieff Rose¹ aus *o*-Benzoylbenzoesäure das Phenyl-1-oxo-3-isoindol-dihydrid-1, 2 dar. Die Verbindung zeigte beim Schmelzen das gleiche Verhalten wie die von uns durch Reduktion gewonnene Substanz. Im Roth'schen Apparat war kein Schmelzpunkt zu konstatieren, im vorgewärmten Schwefelsäurebad schmolz die Substanz

¹ Journ. Am. Chem. Soc., 33, 388 bis 391, Univ. of Washington, Dept. of Chem. (C. 1911, I, 1059).

scharf bei 218 bis 220° unter Rosafärbung. Eine Mischung der beiden Körper blieb in einem auf 208° vorgewärmten Schwefelsäurebad auch fest und schmolz bei weiterem Erwärmen scharf bei 218 bis 220°. Es zeigte sich also keine Depression. R. E. Rose berichtet, daß sein Phenylphthalimidin in Alkohol und Methylalkohol leicht löslich, in Äther und Petroläther wenig löslich ist, was wir bei unserer Verbindung auch konstatieren konnten. Außerdem zeigten die beiden Körper eine Übereinstimmung in der charakteristischen Schwerlöslichkeit in Benzol.
