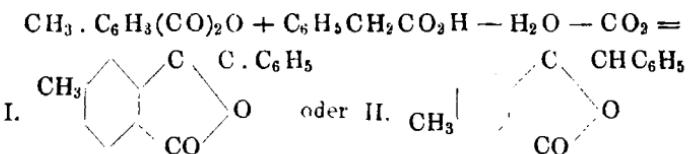


448. Oscar Blank: Zur Kenntniss der α -Methylphthalsäure.

[Aus dem I. Berliner Chem. Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 13. October.)

Wenn α -Methylphthalsäureanhydrid analog dem Phthalsäureanhydrid unter Austritt von Wasser und Kohlensäure auf Phenylessigsäure einwirkt, so können der Theorie nach 2 isomere Methylbenzalphtalide entstehen, die sich durch die Stellung der Methylgruppen von einander unterscheiden:



Ich habe die genaute Reaction wie folgt ausgeführt.

Methylbenzalphtalid, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$.

2.4 g Methylphthalsäureanhydrid, 2 g Phenylessigsäure und 0.24 g Natriumacetat werden in einem weiten Reagenzrohr erhitzt. Aus der geschmolzenen Masse steigen gegen 230° Blasen auf. Die Temperatur wird allmählich bis auf 240° gesteigert, wodurch die Gasentwicklung schnell zunimmt. Gegen Schluss der Reaction (nach $1\frac{1}{2}$ —2 Std.) erstarrt das Product partiell und beim Erkalten völlig. Es wird mit viel heissem Wasser ausgekocht, wobei das Methylbenzalphtalid als Öl ungelöst bleibt und nach dem Erkalten wieder fest wird. Es ist in kaltem Alkohol schwer, in warmem leicht löslich. Aus 8.5 g Methylphthalsäureanhydrid erhielt ich 8 g aus Alkohol umkristallisiertes Methylbenzalphtalid.

Das Product schmolz unscharf zwischen 90° und 105° und war anscheinend ein Gemisch der beiden vorausgesehenen Isomeren. Es wurden nun vergeblich verschiedene Lösungsmittel — z. B. Essigester, Aceton, Chloroform, Benzol — versucht, um die Gemengtheile zu trennen. In gewöhnlichem Alkohol war der höher schmelzende Anteil schwerer löslich, als der niedriger schmelzende und krystallisierte aus der Lösung zuerst heraus, und zwar in feinen, langen hellgelben Nadeln. Durch 5—6 maliges Umkristallisiren aus nicht zu kleinen Mengen Alkohol erhielt ich Nadeln mit scharfem Schmp. von 138° . Die Analyse ergab das erwartete Resultat:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$.

Procente: C 81.85, H 5.04.

Gef. » » 81.41, » 5.26.

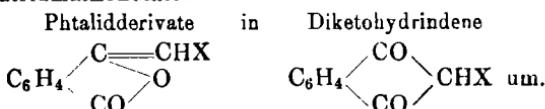
Aus den Mutterlängen konnte ich kein einheitliches, scharf schmelzendes Product gewinnen; der Schmelzpunkt variierte vielmehr zwischen 88° und 95° . Unter dem Mikroskop liessen sich in dem Product bier

und da rhombische Plättchen neben den Nadeln des höher schmelzenden Isomeren erkennen. Offenbar bildet sich das niedriger schmelzende unter den angegebenen Versuchsbedingungen nur in kleiner Menge.

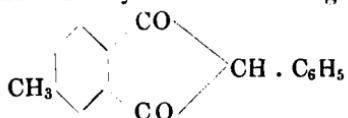
Ich muss es dabin gestellt sein lassen, ob der bei 138° schmelzenden Substanz die Formel I oder die Formel II zukommt.

Methylphenyldiketohydrinden, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CO})_2\text{CHC}_6\text{H}_5$.

Nach S. Gabriel und A. Neumann¹⁾ lagern sich unter dem Einfluss des Natriumalkoholats:



Nahm man dieselbe Reaction mit dem eben beschriebenen Methylbenzalphtalid vor, so musste, gleichgültig ob ihm die Formel I oder II zukommt, die Diketohydrindenverbindung von der Constitution



entstehen, d. h. beide isomeren Phtalide werden dieselbe Diketoverbindung liefern.

Ich löste deshalb 3 g rohes (nur einmal umkristallisiertes) Methylbenzalphtalid in 20 g Methylalkohol, erhitze die Lösung in einem Kölbchen auf dem Wasserbade und trug langsam und unter Unsäubern eine Natriummethylat-Lösung, welche 0.6 g Natrium enthielt, ein. Bereits nach Zusatz des ersten Tropfens der Natriummethylat-Lösung färbt sich die Lösung des Phtalids roth. Darauf destillirte ich den Methylalkohol ab und löste das feste, dunkelrothe Reactionsproduct in heissem Wasser auf. Beim Ansäuern der heissen rothen Lösung schied sich das Methylphenyldiketohydrinden als fast weisser voluminöser Niederschlag aus. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet der Körper feine farblose Nadeln, die bei 118° sintern und bei 131° schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$.

Procente: C 81.35, H 5.08.

Gef. » 80.97, » 4.83.

Er ist in Benzol und Essigester leicht löslich, in kaltem Alkohol schwer, in warmem leicht löslich. Seine Lösung in Alkohol ist stets wohl infolge der Anwesenheit geringer Mengen von Basenschwach röthlich.

Dimethylphenyldiketohydrinden, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CO})_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$.

1 g Hydrinden wird in 10 ccm Methylalkohol aufgelöst, mit 8.0 ccm Natriummethylat-Lösung (2 pCt. Natrium enthaltend) und mit 1.7 g

¹⁾ Diese Berichte 26, 951.

Jodmethyl versetzt und 1 Stunde im geschlossenen Rohre bei 100° erhitzt.

Die vorher tiefrothe Lösung ist jetzt fast farblos. Sie wird abgedampft; der gelbe Rückstand schiesst aus absolutem Alkohol in farblosen rhombischen Plättchen vom Schmp. 123.5° an.

Ausbeute: 2 g aus 3 g Hydrinden.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}O_2$.

Procente: C 81.6, H 5.60.

Gef. » » 81.50, » 5.93.

A e t h y l m e t h y l p h e n y l d i k e t o h y d r i n d e n ,

$CH_3 \cdot C_6H_3(CO)_2C(C_2H_5)C_6H_5$

bildet sich analog der Dimethylverbindung und schiesst aus absolutem Alkohol in farblosen unregelmässigen Krystallen vom Schmp. 91 bis 93° an.

Die Ausbeute war nur 50 pCt. der theoretischen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}O_2$.

Procente: C 81.80, H 6.06.

Gef. » » 81.69, » 6.07.

Wird das Natriumsalz des Methylphenyldiketohydrindens mit Benzylchlorid umgesetzt, so entsteht

B e n z y l m e t h y l p h e n y l d i k e t o h y d r i n d e n ,

$CH_3 \cdot C_6H_3(CO)_2C(C_7H_7)C_6H_5$

welches nach mehrmaligem Umkristallisiren aus gewöhnlichem Alkohol in farblosen rhombischen Plättchen vom Schmp. 120—121° auftritt.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{18}O_2$.

Procente: C 84.66. H 5.52.

Gef. » » 84.63, 84.23, » 5.73, 5.58.

M e t h y l p h e n y l d i k e t o h y d r i n d e n e s s i g s ä u r e e s t e r ,

$CH_3 \cdot C_6H_3(CO)_2C(C_6H_5)CH_2CO_2C_2H_5$,

wird mittels Chloressigsäureesters etc. bereitet und kristallisiert aus absolutem Alkohol in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 95—96°.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{18}O_4$.

Procente: C 74.53, H 5.59.

Gef. » » 74.28, » 5.58.

B i s - M e t h y l p h e n y l d i k e t o h y d r i n d e n , $[CH_3 \cdot C_6H_3(CO)_2C(C_6H_5).]_2$.

Bei der Reinigung des Methylphenyldiketohydrindens hatte ich die Beobachtung gemacht, dass es sich durch längeres Kochen mit gewöhnlichem Alkohol allmählich verändert und in eine Substanz übergeht, die ich schneller durch Oxydation des genannten Diketohydrindens wie folgt erhielt, und die sich als Bis-Methylphenyldiketohydrinden erwies.

Man löst 1 g Methylphenyldiketohydrinden in 15 ccm verdünntem Alkohol, setzt 1 g Natriumnitrit hinzu und säuert mit verdünnter Schwefelsäure schwach an. Die Lösung entfärbt sich augenblicklich, und es scheidet sich ein dicker, weißer Niederschlag ab. Man lässt erkalten, filtrirt ab und wäscht mit warmem Wasser ab. Will man das Product aus Alkohol umkristallisiren, so muss man die zur Auflösung nothwendige grosse Menge Alkohol zum grössten Theil erst wieder verdampfen und erhält dann weiße Blättchen, die bei 205—207° schmelzen. Ein besseres Krystallisationsmittel ist Eisessig, aus dem der Körper in Krystallen vom Schmp. 209° anschießt. Er löst sich ferner leicht in warmem Essigester, Aether und Benzol, sowie in kaltem Chloroform.

Analyse: Ber. für $(C_{16}H_{11}O_2)_2$.

Procente: C 81.70, H 4.68.

Gef. » » 81.86, 81.14, » 5.11, 4.74.

Da ich durch Umkristallisiren keine weitere Reinigung erzielen konnte, so versuchte ich direct ein reineres Product dadurch zu gewinnen, dass ich die Oxydation unter anderen Bedingungen vornahm. Zu dem Ende wurde eine concentrirte Lösung des Methylphenyldiketohydrindens in Alkohol mit wenig Kalilauge versetzt, und dann die Oxydation einmal mit Ferricyankalium, das andere Mal mit Wasserstoffsuperoxyd versucht.

In beiden Fällen entstand ein weißer Niederschlag, während sich die Lösung entfärbte; doch war die Fällung namentlich bei Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd verhältnissmässig nur gering. Auf eine Oxydation in alkalischer Lösung wurde deshalb verzichtet.

Noch auf einem anderen Wege kann man zu dem Biskörper gelangen. Wie später auszuführen ist, gelingt es leicht, das bewegliche Wasserstoffatom des Hydrindenderivates durch Brom zu ersetzen. Kocht man nun diesen bromirten Körper einige Zeit mit gewöhnlichem Alkohol, so tritt das Brom aus, und es bildet sich das Bis-Methylphenyldiketohydrinden. Die Reaction geht glatt vor sich und die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die Substanz enthält kein Brom mehr, da sie am Kupferdraht keine grüne Flammenfärbung mehr veranlasst. Krystallisiert man das Product aus Eisessig um, so erhält man wiederum weiße Blättchen, die bei 209—211° schmelzen und dasselbe Verhalten zeigen, wie die durch salpetrige Säure hergestellte Substanz.

Analyse: Ber. für $(C_{16}H_{11}O_2)_2$.

Procente: C 81.70, H 4.68.

Gef. » » 81.14, 81.12, » 4.50, 4.67.

Methylphenylbromdiketohydrinden, $CH_3.C_6H_3(CO)_2CBr.C_6H_5$.

Um Halogen an Stelle des reactionsfähigen Wasserstoffatoms einzuführen, erhitzte ich das Hydrinden mit Phosphorpentachlorid auf

dem Wasserbade. Die Masse färbte sich allmählich braunroth und wurde flüssig. Als ich kaltes Wasser hinzufügte, gestand die Masse erst beim Abkühlen mit Eis, um bei Zimmertemperatur wieder flüssig zu werden. Es gelang nicht, einen krystallinischen Körper abzuscheiden. Günstigeres Resultat ergab die Bromirung.

Es wurden 1.4 g Hydrinden in 10 ccm Chloroform gelöst, mit 0.8 g Brom versetzt, und die Lösung nach einigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur auf dem Wasserbade verdampft. Man erhielt einen Syrup, der nach Zusatz von einigen Tropfen Alkohol sich in eine hellgelbe krystallinische Masse verwandelte. Dieselbe ist in allen Solventien leicht löslich. Aus wenig absolutem Alkohol schiesst sie in feinen weissen Nadeln an. Doch muss man sich hüten, zu lange zu kochen, da der Körper leicht, wie früher angeführt wurde, das Brom verliert und in das Bis-Methylphenylhydrinden übergeht. Die Nadeln färben sich bei längerem Stehen an der Luft stark gelb und schmelzen scharf bei 76.—77°.

Anlyse: Ber. für $C_{16}H_{11}BrO_2$.

Procente: C 60.95, H 3.49, Br 25.39.

Gef. » » 60.94, » 3.63, » 25.54.

Anilidomethylphenyldiketohydrinden,



Erhitzt man das Brommethylphenyldiketohydrinden mit einem kleinen Ueberschuss von Anilin einige Zeit auf dem Wasserbade, so tritt zunächst Lösung ein. Die Reactionsmasse wird dunkel, und schliesslich scheiden sich gelbe Krystalle aus.

Die gelbe Krystallmasse wird durch Absaugen von Alkohol befreit und mit wenig eiskaltem absolutem Alkohol gewaschen. Der Körper ist leicht löslich in kaltem Chloroform, Aceton, warmem Benzol, Essigester, Alkohol, Methylalkohol, schwer in warmem Aether, und bildet goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 169°.

Anlyse: Ber. für $C_{22}H_{17}NO_2$.

Procente: C 80.73, H 5.20, N 4.28.

Gef. • » 80.49, » 5.25, » 4.74.

Methylphenyldiketohydrindendioxim.

Das Methylphenyldiketohydrinden bildet als Diketon mit Hydroxylamin ein Dioxim. Um es darzustellen, löste ich 1.2 g Hydrinden in 150 ccm Alkohol und fügte 2.4 g salzaures Hydroxylamin und 0.6 g Natriumcarbonat hinzu. Das Ganze wurde eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Die farblos gewordene alkoholische filtrirte Lösung gab, auf dem Wasserbade eingedampft, ein röthlich gefärbtes Product, das sich nicht in Chloroform, Benzol und schwer in heissem Alkohol löste. Der Körper krystallisiert in weissen unregelmässigen Blättchen

und schmilzt bei 204° unter Röthing und Zersetzung. Die Ausbeute ist nur gering.

Analyse: Ber. für C₁₆H₁₄N₂O₂.

Procente: C 72.18, H 5.26, N 10.52.

Gef. * * 72.01, * 5.41, * 10.54.

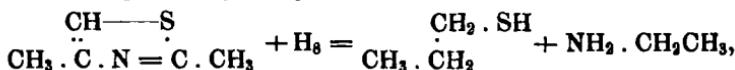
449. S. Gabriel und R. Stelzner: Zur Kenntniss der Hydroxyl- und Halogen-Derivate secundärer und tertiärer Basen.

[Aus dem I. Berliner Chemischen Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 13. October.)

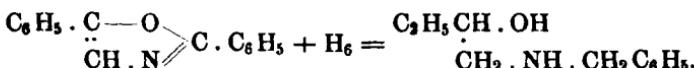
I. Reduction des μ -Phenylloxazolins.

Während sich ringförmig gebaute Basen, wie Pyrrol, Pyrrolin, Pyridin, Chinolin etc. durch Reduktionsmittel unter Beibehaltung ihrer Structur in wasserstoffreichere Basen, verwandeln lassen, ist die gleiche Reaction bei Basen, welche ausser dem Stickstoff noch Schwefel oder Sauerstoff im Ringe enthalten, nicht durchzuführen. So hat Schatzmann¹⁾ durch Anwendung von Natrium und Alkohol das Phenylmethylthiazol garnicht verändern, das Dimethylthiazol in Aethylamin und Propylmercaptan spalten können:



während Schuftan²⁾ das letztgenannte Thiazol durch verstärkte Reduction in Schwefelwasserstoff und Aethylpropylamin zu zerlegen vermochte.

Neuerdings hat E. Fischer³⁾ ein Oxazol, und zwar ein diphenylirtes, ebenfalls mit Natrium und Alkohol reducirt und dabei zwar nicht eine Zerlegung in einfachere Verbindungen, wohl aber eine Aufspaltung des Ringes beobachtet, indem sich Benzylphenyloxäthylamin bildete:



Wir haben nun geprüft, ob die Oxazoline, welche bekanntlich um 2 Wasserstoffatome reicher sind als die Oxazole, bei der Reduction beständiger sein, d. h. ihre ringförmige Structur beibehalten und in Oxazolidine übergehen würden.

Der Versuch ist zunächst mit dem leicht zugänglichen μ -Phenylloxazolin ausgeführt worden und hat ergeben, dass letzteres sich analog

¹⁾ Diese Berichte 24, Ref. 31. ²⁾ Diese Berichte 27, 1009.

³⁾ Diese Berichte 29, 205.