

das Acetophenon absolut wasserfrei sein muß, da im Gegenfalle Gefrierpunktserhöhungen anstatt Erniedrigungen eintreten, vermutlich infolge einer Krystallwasseranlagerung an das wasserfreie Pikrat, was ja mit einer positiven Wärmetonung verbunden sein muß. Da das Beryllium-pikrat in Acetophenon träge löslich ist, wurde das letztere, in Anbetracht seines hohen Siedepunktes (200°) zur Lösung der Substanz, schwach erwärmt.

I. 0.0823 g Sbst. bewirkten, in 20 g Acetophenon gelöst, eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.05°.

II. 0.1169 g Sbst., 20 g Lösungsmittel, Gefrierpunktserniedrigung 0.07°. Konstante des Acetophenons nach Garelli und Montanari = 56.5¹⁾. Hier-nach gefundenes Molekulargewicht: I. 465, II. 471.1, berechnet 465.1. (Bei einem dritten Versuch wurden 0.7197 g Sbst. angewandt in 20 g Lösungsmittel; mehr als die Hälfte der Substanz blieb ungefähr dabei ungelöst zurück und die maximale Gefrierpunktserniedrigung war = 0.12°.)

Das krystallwasserhaltige sowie das krystallwasserfreie Beryllium-pikrat ist leicht löslich in absolutem Alkohol, Aceton und Pyridin, schwer in Äther und wird durch Wasser unter Abscheidung eines basischen Pikratis zersetzt, welches bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Be \cdot 20Be(OH)_2$ hat.

Angew. Sbst.: 0.0879 g. Gef. BeO 0.0349.

Ber. BeO 39.77. Gef. BeO 39.71.

Die obige Arbeit liefert somit einen ferneren Beweis für die Bivalenz des Berylliums.

Hrn. Prof. Dr. S. M. Tanatar spreche ich für die freundliche Unterstützung bei dieser Arbeit meinen Dank aus.

Odessa, den 17. Juni 1907. Wissenschaftliches Privatlaboratorium des Verfassers.

428. Alexander Ludwig: Über die Einwirkung magnesium-organischer Verbindungen auf Phthalid.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Bukarest.]

(Eingegangen am 15. Juni 1907; mitgeteilt in d. Sitzung v. Hrn. F. Sachs.)

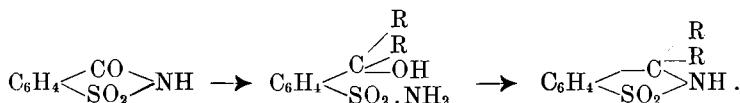
Durch Einwirkung magnesium-organischer Verbindungen auf alkyliertes Phthalimid und Phthalimid selbst entstehen, wie Franz Sachs und A. Ludwig²⁾ fanden und wie auch Béis³⁾ bestätigte, Abkömmlinge des Isoindolinons.

¹⁾ Tabellen von Landolt-Börnstein, 3. Aufl., S. 503.

²⁾ Diese Berichte 37, 386 [1904]. ³⁾ Compt. rend. 1904, I, 987.

Es reagierte nur eine Carbonylgruppe in der üblichen Weise, indem sie in eine tertiäre Carbinolgruppe übergeführt wurde, trotzdem ein bedeutender Überschuß an Grignard-Reagens benutzt wurde.

Das führte die erstgenannten Autoren zu dem Gedanken, das nahe verwandte Saccharin und alkyliertes Saccharin¹⁾ auf die Einwirkung magnesium-organischer Verbindungen hin zu untersuchen. Es reagierte hier die Carbonylgruppe durch Sprengung des Ringes unter Eintritt zweier Radikale:

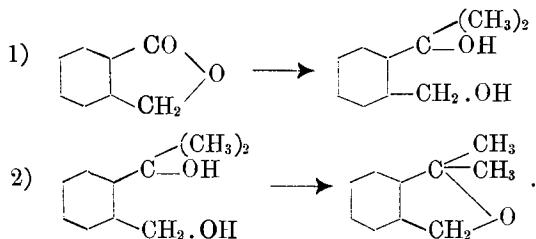


Es entstanden also zuerst Sulfamide, die leicht ein Molekül Wasser verloren und dabei in Derivate des Benzylsultams übergingen.

In derselben Weise reagieren magnesium-organische Verbindungen auf Phthalsäureanhydrid, wie Bauer in diesen Berichten zeigte²⁾. Die entstandene Carbonsäure ist nicht existenzfähig, sie verliert sofort Wasser, und als Endprodukte entstehen Dialkylphthalide.

Diese Tatsachen führten mich zur Untersuchung des Phthalids, um zu sehen, wie die Ketogruppe darin reagieren werde. Es wurde stets ein bedeutender Überschuß der metallorganischen Verbindung benutzt.

Die Reaktion führt z. B. bei Anwendung von Br.Mg.CH₃ zu den Körpern:



Die Carbonylgruppe reagiert zuerst in üblicher Weise, durch überschüssige magnesium-organische Verbindung tritt dann eine Ringsprengung ein und es entsteht ein primärer und zugleich tertiärer Dialkohol. Diese Substanzen sind feste Körper und gut krystallisierend; sie verlieren, wenn man sie in Schwefelsäure löst, 1 Mol. Wasser, indem sie in Derivate des Benzodihydrofuran übergehen.

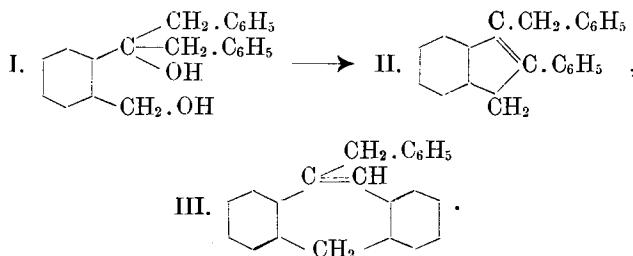
Ihre Lösung in Schwefelsäure ist intensiv gefärbt (Carbinolreaktion).

¹⁾ Diese Berichte **37**, 3253 [1904].

²⁾ Bauer, diese Berichte **37**, 735 [1904].

Die Furfuranderivate sind ölige Flüssigkeiten von aromatischem Geruch, das Isopropylalkholderivat kommt anscheinend (?) im Peru-balsam vor.

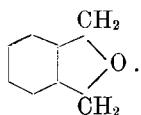
Verschiedene Versuche, dem Dibenzyl-*o*-methylolphenyl-carbinol 2 Mol. Wasser zu entziehen, sind nicht gelungen, man erhielt immer Dibenzylphthalan (s. S. 3064), an Stelle von β -Phenyl- γ -benzylinden (II), oder einer Verbindung mit einem siebengliedrigen Ring-system (III).



Nomenklatur. Die Namen der Körper, die man als Furfuranderivate betrachten könnte, sind sehr lang.

Beispiel aus Gleichung 2: Dimethyl- α -Benzo- β , β' -dihydro- α , α' -furan.

Da dieser Name den verwandtschaftlichen Zusammenhang der Körper mit Phthalid, Phthalsäure etc. nicht erkennen läßt, schlage ich vor, man solle sie als Derivate des Phthalans (α und α') (= Xylylenoxyd) betrachten:

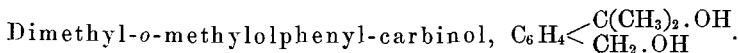


Das Phthalan wurde in letzter Zeit auch aus *o*-Xylylenbromid mit KOH von Richard Willstätter¹⁾ dargestellt. Der Name des oben genannten Körpers wäre dann Dimethyl-phthalan.

Anmerkung. Diese Versuche wurden in Bukarest in der Sitzung vom 13. Dezember 1904 der Societatea de Științe vorgetragen. Ein kurzes Referat erschien im Buletinul Societății de Științe, Nr. I, Januar 1905.

Im letzten Momente wurde ich auf eine später erschienene Dissertation von Jules Catel, in der er die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf das Phthalid untersuchte und in der der Gang der Reaktion bestätigt wurde, ohne daß dieser Herr von meiner Arbeit etwas wußte, aufmerksam gemacht.

¹⁾ Diese Berichte 40, 957 [1907].



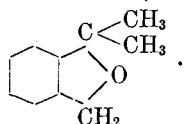
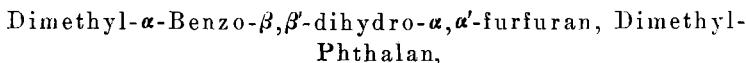
Es wurde das Dreifache der theoretischen Menge an Methylbromid und Magnesiumbromid verwendet. Nach Zersetzung mit Eis entsteht ein Öl, welches beim Stehen auf Eis zu Krystallen erstarrt.

Aus Äther umkristallisiert: Schmp. 63—64° (nicht korrig.), kleine Rhomben.

0.1852 g Sbst.: 0.4915 g CO₂, 0.1413 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₂. Ber. C 72.30, H 8.40.

Gef. » 72.37, » 8.47.

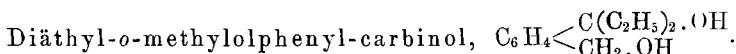


Dieser Körper entsteht aus dem obigen, wenn man die Zersetzung der magnesium-organischen Verbindung des Phthalids nicht mit Eis vornimmt, oder wenn man den obigen Körper bei gewöhnlichem Drucke destilliert. Es ist ein Öl und destilliert etwa bei 200°, die Temperatur konnte nicht genau gemessen werden, da nur wenig Substanz vorhanden war. Das Öl riecht aromatisch nach Terpenen.

0.1603 g Sbst.: 0.4750 g CO₂, 0.1167 g H₂O.

C₁₀H₁₂O. Ber. C 81.08, H 8.10.

Gef. » 80.81, » 8.08.



Beim Zusammenmischen der ätherischen Lösung von Phthalid mit Br.Mg.C₂H₅ entsteht kein Niederschlag. Nach der Zersetzung scheidet sich aus der ätherischen Lösung der neue Körper in Krystallkrusten ab. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol umkristallisiert, liefert er kleine viereckige Blättchen. Schmp. 81—82° (unkorr.). Löslich in Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe. Wird diese Lösung in Wasser gegossen, so scheidet sich ein Öl aus mit angenehmem, aromatischem Geruch, das Diäthylphthalan.

Wenn sich die Schwefelsäure bei der Auflösung des Körpers erwärmt, verharzt die Substanz, indem sie eine intensiv rote Base bildet, und es entweicht schweflige Säure.

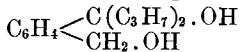
Der Körper destilliert unzersetzt.

0.1498 g Sbst.: 0.4071 g CO₂, 0.1250 g H₂O.

C₁₂H₁₈O₂. Ber. C 74.22, H 9.28.

Gef. » 74.11, » 9.55.

Diisopropyl-*o*-methylolphenyl-carbinol,



Der nach der Zersetzung der magnesium-organischen Verbindung entstandene Körper ist ein Öl, welches, nachdem man es mit Wasser destilliert hat, fest wird. Es ist auch in Wasser ein wenig löslich und wurde aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 107—108° (unkorr.).

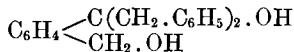
Der Körper löst sich in Schwefelsäure mit schöner gelber Farbe.

0.1554 g Sbst.: 0.4303 g CO₂, 0.1370 g H₂O.

C₁₄H₂₂O₂. Ber. C 75.67, H 9.90.

Gef. » 75.52, » 9.79.

Dibenzyl-*o*-methylolphenyl-carbinol,



Man verwendet das Dreifache der theoretisch nötigen Menge an Benzylchlorid, um diesen Körper darzustellen. Nach der Zersetzung behandelt man die Substanz mit Wasserdampf, bis kein Dibenzyl mehr überdestilliert. Der Rückstand wird aus Alkohol umkristallisiert; kleine Nadeln, Schmp. 133—134.5°.

0.1540 g Sbst.: 0.4685 g CO₂, 0.0976 g H₂O. — 0.1740 g Sbst.: 0.5287 g CO₂, 0.1106 g H₂O.

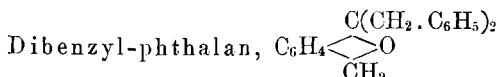
C₂₂H₂₂O₂. Ber. C 83.01, H 6.92.

Gef. » 82.97, 82.86, » 7.04, 7.06.

Der Körper scheint sehr stabil zu sein; wenn man bei der Darstellung den Äther abdampft und noch 4 Stunden im Wasserbade erhitzt, entsteht er gleichfalls.

In konzentrierter Schwefelsäure ist er nicht löslich. Auch aus Eisessig scheidet er sich nach Zugabe von konzentrierter Salzsäure in der Kälte bei Verdünnung mit Wasser wieder aus.

Erwärmst man hierbei aber bis zum Sieden und verdünnt dann mit Wasser, so scheidet sich ein Körper aus, der ein Molekül Wasser weniger enthält, das



Aus Wasser und Alkohol umkristallisiert. Schmp. 88—89° (unkorr.).

Der Körper hat große Neigung, sich als Öl auszuscheiden; deshalb muß man nicht zu viel Wasser verwenden und langsam abkühlen lassen. Die Krystalle sind sehr charakteristisch, es sind kleine Rhomben, die sich leicht neben einander setzen, um einen großen Krystall zu bilden, der 2—3 cm Länge hat und das Aussehen von Fischschuppen besitzt. Die Krystallform läßt diesen Körper sehr leicht erkennen; in verschiedenen Versuchen, bei denen ich probierte, 2 Moleküle Wasser abzuspalten, bekam ich immer diese Verbindung.

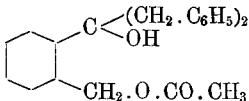
Läßt man auf diesen Körper von neuem magnesium-organische Verbindungen einwirken und erhitzt weiter, auch wenn man den Äther abdestilliert hat, so bleibt er unverändert.

Acetyl derivat des Dibenzyl-*o*-methylolphenyl-carbinols.

Löst man 2 g des oben genannten Körpers in 10 g Acetylchlorid, so erhält man einen Körper, der sich vom Ausgangsmaterial durch eine Acetylgruppe unterscheidet.

Die Acetylgruppe hängt wahrscheinlich am primären Alkoholhydroxyl. Aus Alkohol umkristallisiert: Nadeln vom Schmp. 103—104°.

0.1944 g Sbst.: 0.5672 g CO₂, 0.1184 g H₂O.



Ber. C 80.0, H 6.70.
Gef. » 79.9, » 6.71.

Karlsruhe i. B.

429. J. Bewad: Über die Einwirkung von Alkylzinkjodiden und Alkylmagnesiumjodiden auf Salpetrigsäureester und Nitroparaffine.

[Aus dem Laborat. für Organische Chemie des Polytechnikums in Warschau.]
(Eingegangen am 29. Mai 1907.)

Für die Darstellung der β -Dialkylhydroxylamine aus den Estern der salpetrigen Säure und den Nitroparaffinen bedient man sich gewöhnlich des fertigen Zinkalkyls. Bei der Darstellung des letzteren, besonders bei der Destillation, zersetzt sich aber ein großer Teil des Produktes und dieser Verlust ist ganz besonders empfindlich, wenn es sich um Zinkalkyle handelt, welche ein sekundäres Radikal enthalten.

Um nun diesen Übelstand zu beseitigen, habe ich versucht, die fertigen Zinkalkyle durch die Alkylzinkjodide zu ersetzen. Es hat