

# Ueber substituirte Phtalimidine;

von C. Graebe und Amé Pictet.

Wie wir in einer vorläufigen Notiz mitgetheilt hatten, haben wir die Reduction des Methylphtalimids versucht, um so möglicherweise zu dem damals noch unbekannten Isochinolin zu gelangen. Wir erhielten eine Base, die als Methylphtalimidin aufzufassen ist und deren Entdeckung auch den Anstoss zur Auffindung des Phtalimidins gab. Bei dieser Gelegenheit hatten wir einige Phtalimidderivate dargestellt, die uns als Ausgangsmaterial dienten.

## *Methylphtalimid*, $C_8H_4O_2NCH_3$ .

Wie wir schon angegeben haben, wirkt Jodmethyl noch nicht bei 100° auf Phtalimidkalium. Bei 150° tritt aber Einwirkung ein und es genügt, während zwei Stunden auf diese Temperatur zu erwärmen. Der Röhreninhalt wurde in heissem Wasser gelöst, aus dem das Methylphtalimid beim Erkalten in farblosen Nadeln krystallisirt. Man erhält es aber bequemer, wenn man Phtalsäureanhydrid in einer Lösung von soviel Methylamin auflöst, dafs von letzterem ein klein wenig mehr als ein Molecul auf ein Molecul Anhydrid vorhanden ist; man dampft die Lösung zur Trockene und unterwirft das saure Salz der Destillation.

Das Methylphtalimid schmilzt bei 132° und siedet fast genau bei derselben Temperatur wie Phtalsäureanhydrid, also auf das Wasserstoffthermometer (nach der Tabelle von Crafts) bezogen bei 286°; mit dem Quecksilberthermometer hatten wir 285° gefunden.

## *Aethylphtalimid*, $C_8H_4O_2 \cdot NC_2H_5$ .

Von den beiden Darstellungsweisen, aus Phtalimidkalium und Jodäthyl bei 150° und aus saurem phtalsauren Aethylamin

durch Destillation, ist die letztere die bequemere. Der Schmelzpunkt liegt in Uebereinstimmung mit Michael bei  $79^{\circ}$ , dagegen wurde der Siedepunkt höher gefunden wie bisher. Bei 726 mm Druck entspricht er fast genau dem des Phtalsäureanhydrids. Mit dem Quecksilberthermometer beobachtet  $282,5^{\circ}$ , genau wie für Phtalsäureanhydrid. Man wird ohne merklichen Fehler ihn auch bei normalem Druck dem des Phtalsäureanhydrids gleichsetzen dürfen. Es liegen also wie bei dem Methyl- und Aethylsuccinimid die Siedepunkte der methylirten und äthylirten Derivate erheblich niedriger wie die der entsprechenden Imide.

*Methylphtalimidin*,  $C_8H_6O \cdot NCH_3$ .

Wir hatten zuerst versucht das Methylphtalimid durch Jodwasserstoff und Phosphor bei 150 bis  $160^{\circ}$  zu reduciren, doch erhielten wir bei diesen Versuchen nur Phtalsäure. Dagegen gelang die Reduction mit Zinn und Salzsäure und wurde verfahren wie oben beim Phtalimidin angegeben. Beim Erkalten scheidet sich ein Zinndoppelsalz in Nadeln aus; dasselbe wurde abfiltrirt und in verdünnte und auf dem Wasserbad erwärmte Kalilauge eingetragen. Nach dem Erkalten wurde die alkalische Flüssigkeit einigemal mit Aether ausgeschüttelt. Aus dem Aether erhält man das Methylphtalimidin in Tafeln krystallisirt. Man kann auch zur Gewinnung der Base zuerst das Zinn mit Zink fällen, dann die Flüssigkeit alkalisch machen und mit Aether oder Chloroform extrahiren. Das Ausfällen als Nitrosoverbindung kann natürlich hier nicht angewandt werden, da Methylphtalimidin kein derartiges Derivat bildet. Neben dem leicht festwerdenden Methylphtalimidin erhielten wir, wie bei dem Phtalimidin eine ölige Base, die sich nach und nach in festes Methylphtalimidin verwandelt.

Das Methylphtalimidin krystallisirt in Tafeln, schmilzt bei  $120^{\circ}$  und destillirt bei  $300^{\circ}$ . In Wasser, Alkohol und Aether

ist es leicht löslich. Die Analysen entsprechen obiger Formel.

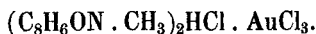
	Berechnet	Gefunden
C	73,47	73,09
H	6,12	6,29
N	9,53	9,67.

Eine Dampfdichtebestimmung bei der Temperatur des siedenden Schwefels gab folgenden Werth.

Berechnet für	Gefunden
$C_9H_9NO$	
5,09	5,24.

Durch Kaliumpermanganat wird das in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure gelöste Methylphtalimidin zu Methylphtalimid oxydirt, oder wenn die Oxydation zu heftig wird, in Phtalsäure verwandelt.

Das *Chlorhydrat* des Methylphtalimidins erhält man durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Auflösung der Base in wasserfreiem Aether oder Chloroform. Es scheidet sich in Form von Säulen aus, die bei  $120^0$  schmelzen, dabei aber Salzsäure verlieren. Ein Chloroplatinat wurde nicht erhalten, dagegen bildet sich leicht ein *Goldsalz*. Man erhält dies in Form gelber Nadeln durch Fällern der in Salzsäure gelösten Base mit Goldchlorid. Es ist wenig in kaltem, reichlicher in heißem Wasser löslich, krystallisirt in schönen goldgelben Säulen. Es schmilzt bei  $195$  bis  $196^0$  und besitzt nach den schon mitgetheilten Analysen die Zusammensetzung :



Wie bei dem Phtalimidin sind also zwei Molecule der Base mit nur einem Molecule Salzsäure verbunden.

Destillirt man Methylphtalimidin mit Zinkstaub, so erhält man neben einer geringen Menge desselben in unverändertem Zustand eine ölige Base. Dieselbe entsteht auch aber noch weniger durch Glühen von Methylphtalimid mit Zinkstaub. Sie entspricht wohl einem Methylisochinolin.

Läfst man Brom auf in Chloroform gelöstes Methylphtalimidin wirken, so scheiden sich, ohne daß Bromwasserstoff auftritt, orangefarbene Nadeln aus. Dieselben schmelzen unter Zersetzung bei  $150^{\circ}$  und verlieren an der Luft nach und nach ein Theil des Broms. Die Bromstimmung entspricht einer Aufnahme von drei Atomen Brom für 2 Mol. Base, wie es auch beim Phtalimidin der Fall ist.

	Berechnet für $(C_9H_9NO)_2 + 3 Br_2$	Gefunden
Br	44,95	45,32.

Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol enthielt sie nur noch 22,5 pC. Brom.

*Aethylphtalimidin*,  $C_8H_6ON \cdot C_2H_5$ .

Reducirt man Aethylphtalimid mit Zinn und Salzsäure, so erhält man eine nur schwierig fest werdende Base. In das Goldsalz übergeführt und aus diesem wieder abgeschieden, zeigte sie den Schmelzpunkt  $45^{\circ}$  und entspricht in Betreff der übrigen Eigenschaften dem Methylphtalimidin. Das *Goldsalz* ist in kaltem Wasser sehr wenig, etwas mehr in heißem Wasser löslich und krystallisirt in großen goldgelben Säulen. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $145^{\circ}$ , doch schmilzt es schon unter siedendem Wasser. Die Zusammensetzung entspricht derjenigen der Goldsalze von Phtalimidin und Methylphtalimidin.

	Berechnet für $(C_{10}H_{10}ON)_2HCl + AuCl_3$	Gefunden
Au	29,69	29,26.

*Phenylphtalimidin*,  $C_8H_6ON \cdot C_6H_5$ .

Als Phenylphtalimidin ist das zuerst von Hessert \*) aufgefundene und Phtalidanil genannte Condensationsproduct von Anilin und Phtalid aufzufassen. Man kann es direct aus dem Phtalanil darstellen, welches man wegen der Schwerlöslichkeit

\*) Diese Annalen **239**, 88.

des letzteren zweckmäfsig in alkoholischer Lösung reducirt. Man übergiefst in einem mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben 10 Th. Phtalanil und 11 Th. granulirtes Zinn mit soviel Alkohol, dafs beim Erwärmen im Wasserbad alles gelöst ist und läfst dann, während man fortwährend erwärmt, concentrirte Salzsäure zutropfen, bis alles Zinn in Reaction getreten ist. Nun wird filtrirt, der Alkohol verjagt und Wasser zugefügt. Es scheidet sich das Phenylphtalimidin aus, welches bei 160° schmilzt und in seinen Eigenschaften und Zusammensetzung vollkommen mit dem Phtalidanil von Hessert übereinstimmt. Dasselbe Phenylphtalimidin hat Racine durch Reduction des Hydrazinderivats der Phtalaldehydsäure erhalten. Oswald erhielt es im hiesigen Laboratorium auch aus Phenylamidophtalid,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{O} \end{array}$ , durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure.

---

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität  
Halle.

---

## Die Constitution der isomeren Naphtalinderivate.

### I. Die $\alpha$ - $\alpha$ -disubstituirten Verbindungen;

von *Hugo Erdmann*.

---

Die bisher für die isomeren Naphtalinderivate aufgestellten Formeln beruhen grossentheils nur auf Schlüssen aus der Analogie mit Benzolderivaten. Von einfacheren Verhältnissen auf complicirtere zu schliessen führt aber sehr leicht zu