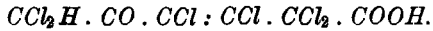


Einwirkung von kohlenausem Natron auf die Säure

Dass die Einwirkung von Sodalösung auf obige Säure zu keinem Pentenderivat führt, wurde bereits erwähnt, das einzig fassbare Product war Perchlorketoinden. Löst man die Säure in kohlenausem Natron auf, so färbt sich die Lösung sehr bald dunkel, während ein schmutzig brauner Niederschlag sich abscheidet, man hält die Lösung alkalisch und filtrirt nach einigen Stunden den Niederschlag ab. Aus der Lösung fällt Salzsäure schmutzig braune Flocken, aus denen nichts Krystallisirendes abgeschieden werden konnte, der Niederschlag kann, nachdem er durch Digestion mit wenig Alkohol vom Harz befreit ist, aus heissem Eisessig umkrystallisirt werden, man erhält schöne, gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 148° , welche sich als identisch erwiesen haben mit dem Perchlorketoinden von Zincke und Günther¹⁾.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{Cl}_6\text{O}$ Proc.: Cl 63.18; gef. Proc.: Cl 62.94.

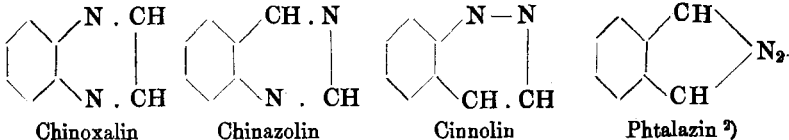
Wir haben den Vergleich sehr sorgfältig durchgeführt, namentlich auch das bei 237° schmelzende Anilid dargestellt, und dieses durch Schwefelsäure in die Oxyverbindung $\text{C}_9\text{Cl}_5(\text{OH})\text{O}$ übergeführt.

102. S. Gabriel und Albert Neumann: Ueber Derivate des Phtalazins und Isoindols. (I)

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laboratorium.]

(Vorgetragen von S. Gabriel.)

Wenn in einen Benzolring des Naphtalins für 2 Methingruppen 2 Stickstoffatome eintreten, so wird je nach der Stellung der letzteren eine der folgenden Verbindungen entstehen:



Während die beiden erstgenannten Körper in zahlreichen Repräsentanten existiren, kennt man in der Cinnolinreihe nur die Oxy-

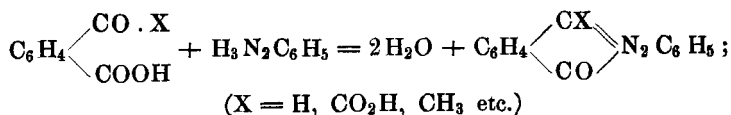
¹⁾ Am. Chem. 272, 243.

²⁾ C. Liebermann, diese Berichte 19, 766.

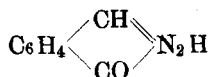
carbonsäure, das Oxy- und Chlorderivat und einige aus letzterem durch Austausch des Chlors gegen gewisse Atomcomplexe erhaltliche Verbindungen ¹⁾).

In der Gruppe des Phtalazins sind dagegen sauerstofffreie Glieder überhaupt noch unbekannt: wir haben versucht, diese Lücke auszufüllen.

Die schon bekannten sauerstoffhaltigen Phtalazinderivate sind von W. Roser ²⁾, C. Liebermann ³⁾, R. Henriques ⁴⁾, S. Racine ⁵⁾ und K. Tust ⁶⁾ durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf aromatische Keton- resp. Aldehyd-*o*-carbonsäuren nach folgendem Schema erhalten worden:



sie leiten sich also sämmtlich von der weiter unten beschriebenen Verbindung



ab, welche Phtalazon ⁷⁾ genannt werden mag.

Wir haben diesen Körper aus Phtalaldehydsäure und Hydrazin nach der Gleichung:



dargestellt und auf analogem Wege aus der Acetophenon-*o*-carbonsäure

1) M. Busch, diese Berichte 25, 2827.

2) Diese Berichte 19, 763.

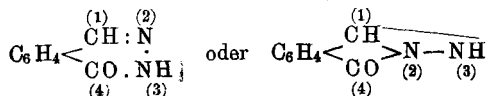
3) Diese Berichte 18, 802.

4) Diese Berichte 21, 1610.

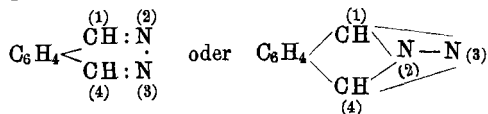
5) Diese Berichte 20, Ref. 378.

6) Diese Berichte 25, 1999.

7) Es muss zunächst dahingestellt bleiben, ob das Phtalazon die Formel



(vgl. Racine, Lieb. Ann. 239, 88; Henriques, diese Berichte 21, 1612) und dem entsprechend das Phtalazin die Formel



besitzt.

Die Stellung der Substituenten wird im Folgenden nach Maassgabe der beigefügten Ziffern bezeichnet.

$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ das 1-Methylphthalazon $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{C}(\text{CH}_3) \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N}_2\text{H}$

bereitet.

Beide Ketoverbindungen liessen sich durch Phosphoroxychlorid sehr leicht in sauerstofffreie, chlorirte Phthalazine verwandeln.

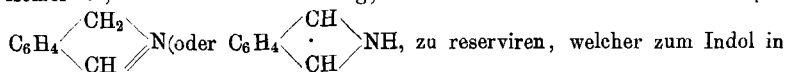
Unsere Versuche, durch Reduction der letzteren zu den Phthalazinen selber zu gelangen, sind bis jetzt nicht geglückt: es entstanden vielmehr unter den von uns innegehaltenen Bedingungen neben Ammoniak sauerstofffreie Basen, welche die Gruppierung $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{C} \end{array} \text{N}$ aufweisen und daher als Derivate des Isoindols ¹⁾ bezeichnet werden sollen.

Gleichzeitig mit uns haben die Herren Liebermann und Bistrzycki das Phthalazon bereitet; nachdem sie aber von dem Stande unserer Arbeit Kenntniss erhalten, verzichteten sie in lebenswürdigster Weise darauf, die Verbindung in der von uns angedeuteten Richtung zu untersuchen ²⁾.

I. Phthalaldehydsäure und Hydrazin.

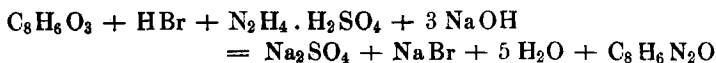
Für die vorliegenden Zwecke bedarf man keiner reinen Phthalaldehydsäure. Man verfährt vielmehr wie folgt. 25 g Phthalid werden bei 140° entweder nach Racine's Vorschrift durch Einleiten von Bromdampf (mittels Kohlensäure) oder noch bequemer durch langsames Eintröpfeln von Brom in α -Bromphthalid verwandelt. Das nach dem Erkalten erstarrte, fast farblose, krystallinische Product (ca. 40 g) wird in $\frac{1}{2}$ Liter heissem Wasser auf dem Wasserbade unter Umschwenken gelöst und dann mit der zur Absättigung der entstandenen Bromwasserstoffsäure und Phthalaldehydsäure eben nöthigen Menge conc. Natronlauge versetzt. Nunmehr giesst man in die heisse Flüssigkeit eine heisse Lösung, welche 25 g Hydrazinsulfat und 7.7 g Natronhydrat in etwa 80 ccm Wasser enthält. Die Substanzen sind also in den von der Gleichung

¹⁾ Die Bezeichnung Isoindol war zwar schon für die aus ω -Bromacetophenon und Ammoniak erhältliche, mit Indol angeblich isomere Substanz $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$ vergeben; nachdem sich letztere aber als $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2$ (= Diphenylpyrazin, L. Wolff; Diphenylaldin, V. Meyer) erwiesen hat, also mit Indol gar nicht isomer ist, scheint es zweckmässig, den Namen Isoindol für einen Körper

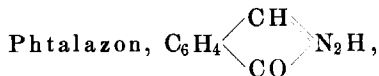


derselben Beziehung steht, wie Isochinolin zum Chinolin.

²⁾ Hrn. Prof. Th. Curtius sind wir für die Erlaubniss, das Hydrazin in der angedeuteten Richtung zu benutzen, zu bestem Danke verpflichtet.



geforderten Mengen vorhanden. Die Mischung erfüllt sich sofort mit einem gelblichen Niederschlage, der beim Erhitzen auf dem Wasserbade farblos wird und bis auf geringe Mengen eines farblosen, noch nicht näher untersuchten Pulvers wieder in Lösung geht. Man filtrirt die siedend heisse Flüssigkeit ab, worauf das Filtrat beim Erkalten zu einem Brei glasglänzender, langer Nadeln (ca. 20 g) von



erstarret. Der Körper löst sich in Alkalien und starken Mineralsäuren auf, schmilzt bei 182° und siedet bei 337° [755 mm].

Ber. f. $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$: 19.12; gef. 19.15 Proc. N.

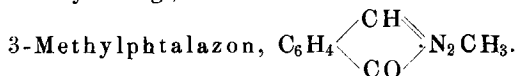
Wenn man die Lösung des Phtalazons in rauchender Salzsäure allmählich mit Zinkschnitzeln versetzt, so wird es gemäss der Gleichung:



in Graebe's Phtalimidin verwandelt; das Phtalazon verhält sich also wie die aus Phtalaldehydsäure und Phenylhydrazin erhaltliche Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ (3-Phenylphtalazon), welche nach Racine zu Phenylphtalimidin reducirt wird.

1. Methylierung des Phtalazons.

2 g Phtalazon werden in 20 ccm Holzgeist unter Zusatz von etwa 2 ccm 40procentiger Natronlauge gelöst und dann mit etwa 4 g Jodmethyl am Rückflusskühler $\frac{1}{2}$ Stunde lang erwärmt. Darauf verjagt man den Methylalkohol und versetzt den syrupösen Rückstand (A) mit starker Kalilauge; es entsteht ein Krystallbrei, den man erwärmt, bis er in ein Oel übergegangen ist. Letzteres erstarret beim Erkalten zu einer Krystallmasse, welche man abwäscht und trocknet. Sie destillirt bei 301° (755 mm) als gelbes Oel, welches bald erstarret, löst sich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Holzgeist, schwer in Ligroin und schießt aus wenig warmem Essigester in kalkspathähnlichen Krystallen vom Schmelzpunkt 102—103° an. Der Körper ist, wie die Analyse zeigt,



Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$: C = 67.50; H = 5.00 pCt.

Gefunden: C = 67.32; H = 5.14 »

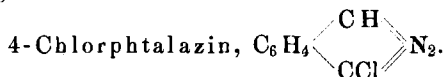
Das 3-Methylphtalazon besitzt basischen Charakter; es löst sich in Salzsäure und liefert ein in überschüssiger Säure schwerlösliches Chlorhydrat.

Als Nebenproduct tritt bei der Bereitung des 3-Methylphtalazons eine jodhaltige Säure auf, mit deren Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

2. Phtalazon und Phosphoroxychlorid.

Phtalazon (10 g) wird mit Phosphoroxychlorid (30 ccm) auf dem Wasserbade $\frac{1}{4}$ Stunde lang erwärmt; es entsteht vorübergehend eine klare Lösung, welche bald zu einem Brei farbloser, feiner Nadeln erstarrt. Man giesst den Kolbeninhalt unter Umrühren in etwa 200 ccm kaltes Wasser und fügt zu der klaren Lösung unter Kühlung Natronlauge, wodurch sich ein farbloser Krystallbrei ausscheidet; abfiltrirt, ausgewaschen und auf Thon über Schwefelsäure getrocknet, bildet er eine schwach gelbliche, verfilzte Masse (8.5 g).

Die rohe Substanz verwandelt sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade oder beim Kochen mit Wasser in ein rothes Harz; kurze Zeit mit Wasser erwärmt geht sie theilweise in Lösung und krystallisirt wieder aus. Sie löst sich leicht in Alkohol und Holzgeist, mässig in Aether, noch weniger in Ligroin, und krystallisirt aus warmem Aether in gelblichen Nadeln vom Schmp. 113° . Die neue Verbindung ist der Analyse zufolge



Ber. für $C_8H_5ClN_2$: N = 17.02; gefunden: 17.04 pCt.

Sie ist eine ausgesprochene Base und löst sich selbst in verdünnten Mineralsäuren mit Leichtigkeit auf. Ihre salzsaure Lösung giebt mit Goldchlorid schwer lösliche, gelbe Nadelchen, mit Kaliumbichromat orangegelbe, rhombische Täfelchen, mit Pikrinsäure ein feinnadeliges, schwer lösliches Pikrat, und mit Ferrocyankalium ein bräunlichgelbes Krystallpulver.

Das Chloroplatinat $(C_8H_5ClN_2)_2H_2PtCl_6$ ist schwerlöslich und bildet feine, verzweigte Nadelchen.

Ber. für $C_{16}H_{12}N_4PtCl_8$: Pt = 26.29; gef.: 25.77 pCt.

1. Chlorphtalazin und Natriummethylat

setzen sich beim Kochen ihrer methylalkoholischen Lösung nach wenigen Minuten unter Abscheidung von Kochsalz um. Verjagt man alsdann den Holzgeist und versetzt den Rückstand mit Wasser, so scheiden sich gelbe Oeltröpfchen ab, welche man mit Aether auszieht. Der Auszug liefert nach dem Verdunsten ein gelbes, bald krystallisirendes Oel. Das Product löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln und scheidet sich aus siedendem Ligroin, in dem es schwer löslich ist, in gelblichen, zu Gruppen vereinten Nadelchen vom Schmp. $60-61^{\circ}$ ab. Sie sind der Analyse zufolge:

Berechnet für $C_9H_9N_2O$: C = 67.50; H = 5.00 pCt.

Gefunden: C = 67.62; H = 5.15 »



Der Körper besitzt schwachen, fruchtartigen Geruch, ist eine ausgesprochene Base und giebt ein Platin-, Gold-, pikrinsaures und ferrocyanwasserstoffsäures Salz, sämmtlich schön krystallisirt, und ein öliges Chromat.

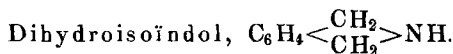
2. Reduction des Chlorphthalazins.

Eine Lösung von 10 g Chlorphthalazin in 60 ccm Salzsäure ($d = 1.19$) wird ohne Kühlung allmählich mit Zinkschnitzeln versetzt; die Flüssigkeit färbt sich vorübergehend gelb bis braun, wird aber schliesslich (ev. durch Erhitzen mit Zink auf dem Wasserbade) im Verlauf einer Stunde wieder völlig farblos.

Noch bequemer wird, ohne vorherige Isolirung des Chlorphthalazins, die Reduction in der Weise vorgenommen, dass man den oben erwähnten, aus Phthalazon und Phosphoroxchlorid erhaltenen Brei portionsweise in etwa 100 ccm rauchende Salzsäure einträgt und nun, nachdem sich das Chlorid zersetzt hat, Zinkschnitzel allmählich einwirft.

Man giesst die über dem Zink stehende klare Flüssigkeit ab, übersättigt sie stark mit Alkali und destillirt mit Wasserdampf. Das stark alkalisch reagirende Destillat wird mit Salzsäure neutralisirt und auf ein kleines Volumen eingeeengt, worauf beim Erkalten rings ausgebildete, derbe, farblose Krystalle eines Chlorhydrates anschliessen (ca. 3.5 g). In der Mutterlauge ist reichlich Salmiak enthalten.

Aus dem Chlorhydrat wird durch Kali eine ölige Base abgeschieden, welche nach dem Trocknen mit metallischem Natrium bei 213° unter 762 mm Druck destillirt, sich in Wasser leicht löst, demselben alkalische Reaction ertheilt, dem Benzylamin ähnlich riecht, an der Luft durch Aufnahme von Kohlensäure bald krystallinisch erstarrt und im verschlossenen Gefäss sich allmählich gelb färbt. Die neue Base ist



Ber. für C_8H_9N : C = 80.67; H = 7.56; N = 11.77 pCt.

Gefunden: C = 80.32; H = 7.82; N = 11.97 »

Bei dem Versuch, die Dampfdichtebestimmung nach dem V. Meyer'schen Verfahren bei einer nur ca. 40° über dem Siedepunkt liegenden Temperatur zu bestimmen, wurde zwar nahezu der theoretische Werth erhalten, doch hatte sich die Substanz unter Schwärzung fast völlig zersetzt. Dagegen glückte die Bestimmung nach Hofmann's Verfahren in der Barometerleere bei 182° :

Ber. für $(C_8H_9N)_{\frac{1}{2}}$: 59.50; gef.: 58.40.

Das oben erwähnte Chlorhydrat der Base schmilzt unter vorangehender Dunkelfärbung bei 255—256° und hat die Formel $C_8H_9N \cdot HCl$ (ber. 22.83, gef. 22.83 pCt. Cl); das Chloroplatinat, $(C_8H_9N)_2H_2PtCl_6$ (ber. 29.98, gef. 29.94 pCt. Pt), krystallisirt in orangegelben, flachen Nadeln.

Versetzt man die wässrige Lösung des Chlorhydrats mit Natriumnitrit und etwas Essigsäure, so scheidet sich nach kurzer Zeit das Nitrosamin des Dihydroisoindols, $C_8H_9N \cdot NO$, in langen, feinen Nadeln vom Schmp. 96—97° ab, welche sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren lassen und beim Erwärmen anisähnlich riechen.

Ber. für $C_8H_9N_2O$: N 18.92; gef.: N 18.94 Proc.

Bei seinen vergeblichen Versuchen, das Dihydroisoindol (*o*-Xylylenimin) aus *o*-Xylylenbromid und Ammoniak zu gewinnen, hat M. Scholtz¹⁾ eine Base von der Formel $(C_8H_9N)_2$ erhalten, welche bei 79—80° schmilzt. Vielleicht wird man Dihydroisoindol aus H. Strassmann's²⁾ ω -Chlor-*o*-xylylamin, $ClCH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, darstellen können.

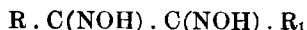
Ob Dihydroisoindol sich unter den Reductionsproducten des Phtalimids vorfindet, wie Bamberger und Müller³⁾ vermuthen, muss dahingestellt bleiben; die ihnen zur Verfügung stehende Menge der fraglichen Base reichte nicht zur Analyse hin und war — wenn sie überhaupt aus Dihydroisoindol bestand — jedenfalls nicht rein, da sie ein öliges Nitrosamin lieferte, während das Nitrosamin aus dem reinen Imin sofort krystallisirt.

(Fortsetzung folgt.)

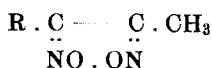
108. Angelo Angeli: Zur Kenntniss der Verbindungen, welche die Gruppe $C_2N_2O_2$ enthalten.

(Eingegangen am 27. Februar.)

Bekanntlich lassen sich fast alle Verbindungen der Formel



durch Oxydation in die entsprechenden Hyperoxyde überführen; allein erst im vorigen Jahre habe ich gezeigt, dass man aus diesen Körpern durch Reduction die Dioxime wieder gewinnen kann. Ich habe diese Reaction zunächst mit den aromatischen Hyperoxyden der Form



¹⁾ Diese Berichte 24, 240.

²⁾ Diese Berichte 21, 580.

³⁾ Diese Berichte 21, 1898.