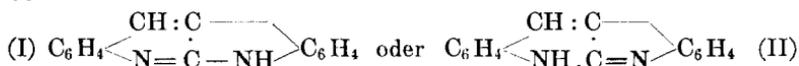
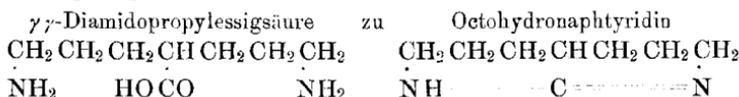


auch der wasserstoffärmeren Base heranzuziehen, sie also durch das Schema:

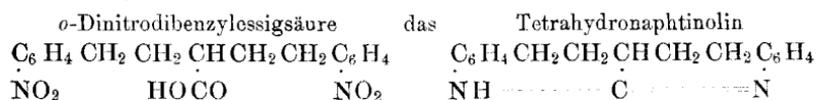


auszudrücken: die Anwesenheit einer Imidogruppe ist durch die leichte Ueberführung in ein Monacetylproduct erwiesen. Eine Entscheidung zwischen beiden Formeln vermögen wir vorläufig nicht zu treffen: beide bedeuten eine Combination zwischen Chinolin und Indol, die Base $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2$ möge daher Chinindolin genannt werden.

Es sei schliesslich darauf hingewiesen, dass zwei Verbindungen welche ebenfalls eine naphthalinartige Combination zweier stickstoffhaltiger Kerne aufweisen, vor einigen Jahren von A. Reissert¹⁾ auf ähnlichem Wege erhalten worden sind; der genannte Forscher hat nämlich gezeigt, dass sich



condensirt, und dass bei der Reduction der



entsteht.

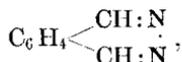
Im Hinblick auf die letzte Reaction war im vorliegenden Falle aber nicht Chinindolin, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2$, sondern eine Base, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2$, zu erwarten.

531. S. Gabriel und Georg Eschenbach: Ueber eine Darstellungsweise der Phtalazine.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 13. December.)

In der Reihe der Phtalazine ist bis jetzt nur die Grundsubstanz, das Phtalazin selber,



bekannt. Man gewinnt es, indem man ω_2 -Tetrachlor-*o*-xylol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CHCl}_2)_2$ ²⁾, oder ω_2 -Tetrabrom-*o*-xylol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CHBr}_2)_2$ ³⁾, entweder

¹⁾ Diese Berichte **26**, 2144; **27**, 2252.

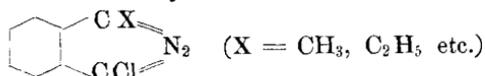
²⁾ S. Gabriel und G. Pinkus, diese Berichte **26**, 2210.

³⁾ S. Gabriel und Franz Müller, ebenda **28**, 1831.

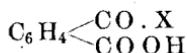
direct mit Hydrazin im Druckrohr umgesetzt, oder zweckmässiger, indem man jene Halogenverbindungen zunächst durch langdauerndes Kochen mit Wasser in *o*-Phtalaldehyd¹⁾ verwandelt und diesen mit Hydrazin in Wechselwirkung bringt.

Zur Darstellung der Homologen des Phtalazins auf analogem Wege würde man von Alkylderivaten jener Tetrahalogen-*o*-xylene ausgehen müssen, allein diese sind zur Zeit unbekannt und voraussichtlich sehr schwer zu gewinnen.

Viel bequemer erschien es, zur Bereitung von Homologen des Phtalazins ihre chlorirten Alkylderivate



zu verwenden, welche aus Keton-*o*-carbonsäuren der Formel



durch Behandlung mit Hydrazin und darauf folgende Umsetzung mit Phosphoroxchlorid erhalten werden:



Auf diesem Wege sind 1.4-Methylchlorphtalazin von S. Gabriel und A. Neumann²⁾, 1.4-Aethylchlorphtalazin von G. Daube³⁾ sowie 1.4-Benzylchlorphtalazin, 1.4-Propylchlorphtalazin und 1.4-*i*-Butylchlorphtalazin von O. Bromberg⁴⁾ bereitet worden.

Die mit diesen Chlorkörpern ebenso wie mit dem 4-Chlorphtalazin vorgenommenen Reduktionsversuche hatten aber bisher nicht zum gewünschten Ziel geführt, vielmehr hatte sich ergeben, dass bei der Behandlung mit Zink resp. Zinn und Salzsäure die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak abgespalten wird, indem aus dem 4-Chlorphtalazin das Dihydroisindol (*o*-Xylylenimin) $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{NH}$ und aus den 1.4-Alkylchlorphtalazinen die entsprechenden 1-Alkyldihydroisindole $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CHX} \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{NH}$ ($\text{X} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$) hervorgehen.

Bei der Reduction des 1.4-Methylchlorphtalazins mit Zink und Salzsäure konnte überdies noch ein Zwischenproduct, das Methylisindol $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$, welches also um zwei Wasserstoffatome ärmer ist, als das oben erwähnte Methylidihydroisindol, erhalten werden.

Ebenso wenig erfolgreich erschien eine Reduction mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, da das Methylchlorphtalazin durch diese

1) Colson und Gautier, Compt. rend. 102, 689.

2) Diese Berichte 26, 709.

3) Vgl. die demnächst erscheinende Mittheilung.

4) Diese Berichte 29, 1440.

Agentien bei 200° ebenfalls unter Ammoniakabspaltung in Methylisindol verwandelt wurde¹⁾.

Wir haben letzteren Versuch aber wieder aufgenommen, indem wir uns von der Ueberzeugung leiten liesen, dass beim Innehalten einer niedrigeren Temperatur die Jodwasserstoffsäure lediglich reducirend, nicht auch ammoniakabspaltend auf die genannten Chlorkörper wirken würde.

Nach dieser Richtung haben wir zunächst

I. das 4-Chlorphtalazin

geprüft, weil wir dabei auf das bereits bekannte und daher leicht zu identificirende Phtalazin selber stossen mussten.

*Reduction des 4-Chlorphtalazins*²⁾.

4-Chlorphtalazin wurde mit der etwa 10-fachen Menge Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas rothem Phosphor mehrere Stunden lang gekocht; dann verdünnte man den Kolbeninhalt, filtrirte ihn vom Phosphor ab, übersättigte das Filtrat stark mit Alkali — wobei kein Ammoniakgeruch auftrat — und zog es mehrere Male mit Aether aus. Die Extracte hinterliessen beim Verdunsten eine leicht wasserlösliche, halogenfreie Base, welche alle Eigenschaften des Phtalazins zeigte.

War es hiernach erwiesen, dass man im Chlorphtalazin ohne gleichzeitige Abspaltung von Stickstoff das Halogen durch Wasserstoff zu ersetzen vermag, so wandten wir uns nun dazu, die Verwendbarkeit derselben Reaction an einem Homologen des Chlorphtalazins zu erproben, und zwar wählten wir

¹⁾ Diese Berichte 26, 709.

²⁾ Das 4-Chlorphtalazin wird nach S. Gabriel und A. Neumann (diese Berichte 26, 523) aus Phtalazon $C_6H_4 \begin{matrix} CH:N \\ \diagdown \\ CO.NH \end{matrix}$, dieses aus Phtalaldehydsäure und Hydrazin bereitet. Bei der letzteren Reaction bildet sich wie früher (l. c. 524) angegeben worden ist, neben dem Phtalazon ein farbloses, selbst in heissem Wasser unlösliches Pulver; es lässt sich aus heissem Amylalkohol umkrystallisiren, schmilzt alsdann bei 219—220° und hat sich nach einer von Hrn. Dr. Pinkus ausgeführten Analyse als das

Anhydrid der Diphtalaldehydhydrazonsäure,



ausgewiesen:

$C_{16}H_{10}N_2O_3$. Ber. C 69.1, H 3.6, N 10.1.
Gef. » 68.9, » 3.9, » 10.1.

Die zugehörige Säure ist von C. Liebermann und A. Bistrzycki (ebenda 535) beschrieben worden.

II. 1.4-Methylchlorphtalazin.

1. *Darstellung und Salze des 1.4-Methylchlorphtalazins*
sind früher¹⁾ nur sehr flüchtig geschildert worden; es mögen daher einige nähere Angaben hier eine Stelle finden.

50 g 1-Methylphtalazon, $C_6H_4 \begin{matrix} C(CH_3) : N \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \quad \quad NH \end{matrix}$, werden mit 100 ccm Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stunde lang unter wiederholtem Umschütteln erhitzt. Dann gießt man die breiige Masse in etwa 800 ccm Wasser, in welchem Eisstücke schwimmen und übersättigt die entstandene klare Lösung unter Kühlung schwach mit Alkali. Den dabei ausgeschiedenen Krystallbrei saugt man ab und trocknet ihn, nach dem Auswaschen und Aufstreichen auf Thon, über Schwefelsäure. Das so bereitete Methylchlorphtalazin ist für die weiter unten geschilderten Umsetzungen hinreichend rein. Zur Darstellung der folgenden Salze wurde eine ca. 5-procentige Lösung der Base in Salzsäure angewandt.

Das Chloroplatinat, $(C_9H_7ClN_2)_2H_2PtCl_6$, fällt in orangeröthlichen, gekrümmten oder zackigen Nadeln oder Stäbchen aus und schmilzt noch nicht bei 280° . Die bei 80° getrocknete Substanz ergab:

$C_{18}H_{16}N_4PtCl_6$. Ber. Pt 25.3, gef. 24.5.

Das Goldsalz, $(C_9H_7N_2Cl)_2HAuCl_4$, schießt in hellgelben, flachen schief abgeschnittenen Nadeln an, die bei $149-150^\circ$ zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen; beim Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser scheint es theilweise Zersetzung zu erleiden, da zwischen den abgeschiedenen gelben Nadeln weisse Individuen sich bemerken lassen. Die Analyse des bei $80-90^\circ$ getrockneten, nicht umkrystallisirten Salzes ergab:

$C_{18}H_{15}N_4AuCl_6$. Ber. Au 28.3, gef. 28.4.

Das Pikrat, $C_9H_7ClN_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$, bildet schwerlösliche, lange, gelbe Nadeln, die bei 154° zu einer rothbraunen Flüssigkeit schmelzen. Getrocknet bei 80° .

$C_{15}H_{10}N_5ClO_7$. Ber. N 17.2, gef. 17.2.

Das Ferrocyanat, $(C_9H_7ClN_2)_2H_4FeCy_6$, scheidet sich in rothen sechseckigen Tafeln und gefiederten Blättchen ab und wurde bei 90° getrocknet:

$C_{24}H_{18}N_{10}Cl_2Fe$. Ber. C 50.3, H 3.1, N 24.4, F_2O_3 14.0.

Gef. » 51.5, » 3.3, » 24.1, » 13.8.

2. *Verhalten des 1.4-Methylchlorphtalazins gegen Jodwasserstoffsäure.*

Dass diese chlorirte Base durch Jodwasserstoff bei 200° unter Abgabe von Ammoniak in Methylisindol übergeht, ist bereits weiter

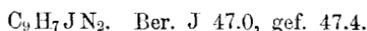
¹⁾ Diese Berichte 26, 708.

oben erwähnt worden. Anders verläuft, wie aus Nachstehendem zu ersehen ist, die Reaction, wenn man lediglich bis zum Siedepunkt der Säure erhitzt; dabei ist der Verlauf der Reaction ausserdem von der Dauer abhängig.

Wenn man nämlich 2 g Methylchlorphtalazin mit 1 g rothem Phosphor und 8 ccm Jodwasserstoffsäure 1 Stunde im Kolben mit eingeschlifftem Rückflusskühler gekocht hat, so stellt der Kolbeninhalt eine von rothem Phosphor und von einem grauen körnigen Pulver erfüllte Flüssigkeit dar. Filtrirt man es nach dem Verdünnen mit Wasser, in dem es so gut wie unlöslich ist, ab und digerirt es nun mit Alkohol unter Zusatz von alkoholischem Ammoniak, so geht es in Lösung, während der rothe Phosphor hinterbleibt, den man abfiltrirt. Das alkoholische Filtrat wird mit kochendem Wasser versetzt, der Alkohol verjagt und die dabei eventuell sich ausscheidenden Krystalle durch kochendes Wasser wieder in Lösung gebracht; beim Erkalten geseht die Lösung zu einem Brei schneeweisser, seidenglänzender Nadeln, welche bei 114—115° sich rosa färben und bei 116° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen. Die Analyse des Körpers und eines Salzes zeigt, dass



vorliegt, welches also lediglich durch Austausch von Chlor gegen Jod hervorgegangen ist.



Die Base bildet schwerlösliche Salze; ihre Lösung in verdünnter heisser Salzsäure erstarrt beim Erkalten zu einem Brei langer Nadeln, giebt mit Jodwasserstoff versetzt sofort eine Fällung des äusserst schwerlöslichen Jodhydrates, welches mit dem oben erwähnten grauen Pulver identisch ist, und liefert mit Platinchlorid ein sehr schwerlösliches Platinsalz, $(\text{C}_9\text{H}_7\text{JN}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, das orange gelbe, rechtwinklig verzweigte mikroskopische Nadelchen darstellt und noch nicht bei 280° schmilzt.

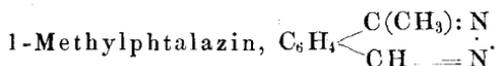


Das Methyljodphtalazin verliert, wenn man es längere Zeit mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor kocht, das Halogen und verwandelt sich in Methylphtalazin. Wir verfahren zur Gewinnung der letztgenannten Base wie folgt.

20 g 1.4-Methylchlorphtalazin und 10 g rother Phosphor werden mit 80 ccm Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) in einem mit eingeschlifftem Rückflusskühler versehenen Kolben im Oelbade solange gekocht, bis das zunächst entstandene graugelbe Pulver von Methyljodphtalazin-jodhydrat (s. vorher) wieder in Lösung gegangen und letztere nur noch von überschüssigem rothem Phosphor erfüllt ist; dieser Punkt

ist meistens nach 9 Stunden, zuweilen auch erst nach 15 Stunden erreicht. Alsdann lässt man den Kolbeninhalt auf 100° erkalten, vermischt ihn mit 100 ccm heissem Wasser und filtrirt die Flüssigkeit siedend heiss vom Phosphor ab, worauf sie beim Erkalten zu einem Brei flacher hellgelber Nadeln ([A] ca. 16 g) erstarrt.

Diese stellen das Jodhydrat der neuen Base dar. Um sie zu isoliren, löst man das Jodhydrat in der eben hinreichenden Menge siedenden Wassers auf, fügt Kali hinzu und nimmt die sich abscheidende Oelschicht der Base mit Chloroform auf; nach dem Verdunsten des letzteren verbleibt sie als röthlich gefärbtes Oel, welches im Vacuum über Schwefelsäure zu einer radialfaserigen Masse erstarrt, die an der Luft unter Aufnahme von Feuchtigkeit zerfliesst. Für sich destillirt geht die Base zwischen 322—324° bei gewöhnlichem Druck unter partiellem Zerfall als himberrothes, bald krystallinisch erstarrendes Oel über. Zur Reinigung empfiehlt es sich, sie unter stark vermindertem Druck zu destilliren: Dabei geht sie unter ca. 40 mm Druck zwischen 210—213° und unter 25 mm Druck bei 204° völlig farblos über; sie erstarrt zu einer strahlig-krystallinischen Masse, die sich am Licht und an der Luft allmählich roth und schliesslich braun färbt; sie schmilzt bei 74.5°, zerfliesst an feuchter Luft, reducirt weder Fehling'sche Lösung noch Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Kali und besitzt einen nachhaltigen bitteren Geschmack. Sie löst sich äusserst leicht in Wasser, ohne ihm eine Reaction zu ertheilen und wird leicht von Alkohol, Aether, Essigester, Benzol und Chloroform, mässig von heissem Ligroin, aus dem sie beim Erkalten unter vorangehender Trübung in schief abgeschnittenen Stäbchen anschießt, aufgenommen. Die Analysen stimmen auf das erwartete



$C_9H_7N_2$. Ber. C 75.0, H 5.6, N 19.4.
Gef. » 74.6, 75.2, 75.6, 75.2, » 5.9, 5.8, 5.9, 5.9, » 19.5.

Das Methylphtalazin bildet schön krystallisirende Salze, unter anderen die Folgenden:

Das Chlorhydrat, $C_9H_7N_2.HCl$, schießt aus Alkohol in radialfaserigen kugeligen Krystallen an, schmilzt nach dem Trocknen auf dem Wasserbade bei 222—223° unter Bräunung.

$C_9H_7N_2Cl$. Ber. Cl 19.7, gef. 19.6.

Das Jodhydrat, $C_9H_7N_2.HJ$, krystallisirt aus heissem Wasser in langen, flachen, rechtwinkligen Nadeln und Tafeln von schwachgelblicher Farbe, die sich gegen 287° unter Bräunung zersetzen. Sie wurden zur Analyse bei 100° getrocknet.

$C_9H_7N_2J$. Ber. J 46.7, gef. 46.8.

Das Nitrat, $C_9H_8N_2 \cdot HN O_3$, scheidet sich in langen feinen Nadeln aus, wenn man 0.4 g Base in ca. 5 ccm Wasser mit 1 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.16 versetzt. Das Salz zersetzt sich gegen 159° . Bei 100° getrocknet.

$C_9H_9N_3O_3$. Ber. N 20.3, gef. 20.3.

Das Pikrat, $C_9H_8N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$, fällt beim Erkalten der verdünnten heissen Lösung der Componenten in citronengelben zarten Nadelchen aus, die sich beim Stehen mit der Mutterlauge in kleine spitze Rhomben verwandeln und bei 205° unter Bräunung schmelzen. Getrocknet bei 100° .

$C_{15}H_{11}N_5O_7$. Ber. N 18.8, gef. 18.7.

Das Chromat, $(C_9H_8N_2)_2H_2Cr_2O_7$, schießt aus heissem Wasser in orangerothern flachen Nadeln oder derben Prismen an, zersetzt sich gegen 170° und ergab nach dem Trocknen bei 100°

30.0, ber. 30.1 pCt. Cr_2O_3 für $C_{18}H_{18}N_4Cr_2O_7$.

Das Platinsalz, $(C_9H_8N_2)_2H_2PtCl_6$, bildet sehr schwerlösliche, hellgelbe, verwachsene Nadeln, die sich oberhalb 240° stark bräunen. Bei 100° getrocknet.

$C_{18}H_{18}N_4PtCl_6$. Ber. Pt 27.8, gef. 27.9.

Das Goldsalz, $C_9H_8N_2 \cdot HAuCl_4$, erscheint aus verdünnter Lösung zunächst als Emulsion, die sich sehr bald zu citronengelben, gezahnten, salmiakähnlichen Krystallen verdichtet; es schmilzt nach vorangegangener Sinterung bei 175° unter Aufschäumen. Zur Analyse wurde es bei 100° getrocknet.

$C_9H_9N_2AuCl_4$. Ber. Au 40.7, gef. 40.8.

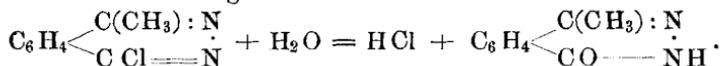
Das Ferrocyanat, $(C_9H_8N_2)_2H_4FeCy_6$, schießt in schwerlöslichen, rothorangefarbenen, rhombischen Blättchen an, die noch nicht bei 290° schmelzen. Nach dem Trocknen bei 100° hinterliess es beim Verglühen

15.9, ber. 15.9 pCt. F_2O_3 für $C_{24}H_{20}N_{10}Fe$.

Bei der oben beschriebenen Reduction des Methylchlorphtalazins treten ausser dem Methylphtalazin noch andere Producte auf, die sich wie folgt nachweisen lassen.

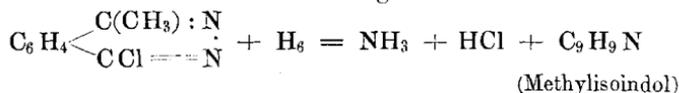
Man dampft die von dem rohen Methylphtalazinjodhydrat (A) entfallene Mutterlauge im Vacuum ein, wobei man als Destillat fast die gesammte Menge der Jodwasserstoffsäure wieder gewinnt, die nach dem Einengen bis zum Siedepunkt 127° zu neuen Reductionen dienen kann. Im Destillirgefäss bleibt eine von Syrup durchsetzte Krystallmasse zurück, die man in heissem Wasser löst; beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich ein Krystallbrei (B) aus, den man durch Absaugen von der Mutterlauge (C) befreit. Aus (B) konnte durch heisses Wasser noch eine gewisse Menge Methylphtalazinjodhydrat ausgezogen werden, während ein krystallinischer Rückstand hinterblieb,

der sich als 1-Methylphtalazon erwies; letzterer hat sich offenbar aus dem Methylchlorphtalazin durch die Wirkung des Wassers während der Reduction zurück gebildet:



Die Menge betrug etwa 2.5 g aus 40 g Methylchlorphtalazin. —

Aus der Mutterlauge (C) schied sich, nachdem man sie gehörig eingeeengt hatte, auf Zusatz von Chlorzink ein Krystallbrei ab, den man auf Thon absog. Die Lösung dieser Krystalle schmeckte bitter und schied auf Zusatz von Alkali eine ölige Base aus; als nun die alkalische Flüssigkeit gekocht wurde, machte sich der höchst charakteristische Geruch des Methylisindols bemerklich, welches auch an der Fähigkeit, einen Fichtenspahn zu röthen, erkannt wurde. Somit ist ein Theil des Methylchlorphtalazins durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure im Sinne der Gleichung



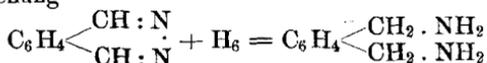
zerlegt worden.

Thatsächlich war denn auch das zweite Spaltungsproduct, Ammoniak, in der Mutterlauge nachzuweisen.

3. Reduction des Methylphtalazins.

a) Zink und Salzsäure.

Da das Phtalazin selber durch Reduction mit Zink und Salzsäure nach der Gleichung



gespalten wird¹⁾, so durfte man aus dem Methylphtalazin ein homologes Diamin, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$, erwarten.

Wir brachten deshalb eine Lösung von 1 g Methylphtalazin in 10 cm starker Salzsäure mit Zink unter Kühlung zusammen und liessen das Ganze über Nacht stehen. Als nun die Flüssigkeit mit Alkali übersättigt und dann mit Aether extrahirt wurde, nahm letzterer eine Base auf, welche sich durch ihr Verhalten als Methylisindol zu erkennen gab: somit wird das Methylphtalazin im Gegensatz zur nicht methylirten Base unter den angegebenen Bedingungen nicht lediglich reducirt, sondern unter Ammoniakabgabe zugleich gespalten.

b) Natriumamalgam

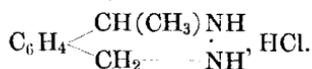
wirkt dagegen, wie die folgenden Versuche zeigen, auf Methylphtalazin durchaus analog wie auf Phtalazin²⁾ ein.

¹⁾ S. Gabriel und G. Pinkus, diese Berichte 26, 2212.

²⁾ L. c. 2212.

2 g (rohes) Methylphthalazinjodhydrat in 50 ccm Wasser und 10 ccm *n*-Kali werden allmählich mit 60 g 2 $\frac{1}{2}$ -procentigem Natriumamalgam versetzt und etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang durchgeschüttelt. Dann fügt man starke Kalilauge hinzu und zieht das sich ausscheidende Oel mit Benzol aus; der abgehobenen Benzolschicht entzieht man die Base mit verdünnter Salzsäure und dampft diese auf dem Wasserbade ein, wobei eine Krystallkruste (1.2 g) hinterbleibt, die man in 5 ccm heissem Alkohol löst. Beim Erkalten der Lösung schiessen farblose, rhombische Täfelchen an, die sich leicht in Wasser lösen und Fehling'sche Lösung sowie aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd reduciren. Sie bräunen sich bei ca. 185 $^{\circ}$, schmelzen bei 190 $^{\circ}$ und sind das erwartete

Tetrahydromethylphthalazinchlorhydrat,



$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. C 58.5, H 7.1, Cl 19.2.
Gef. » 57.8, 58.3, » 7.4, 7.3, » 19.4.

Aus der Lösung des Salzes scheidet sich mit Kali die freie Base in farblosen feinen Tröpfchen ab; sie destillirt langsam mit Wasserdampf und verbreitet dabei einen an Terpentin erinnernden Geruch; das Destillat, also die Lösung der Base, reagirt alkalisch.

Fügt man zu einer Lösung von 0.25 g Chlorhydrat in 10 ccm heissem Wasser 15 ccm $\frac{1}{10}$ *n*-Natriumpikrat, so entsteht eine Emulsion, die beim Reiben zu feinen, schief abgeschnittenen Stäbchen resp. derben Spiessen vom Schmp. 146 $^{\circ}$ (unter Schäumen) erstarrt. Dies Pikrat, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, ergab bei der Analyse:

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_7$. Ber. N 18.6. Gef. N 18.7.

Dibenzoyltetrahydromethylphthalazin, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2(\text{CO C}_6\text{H}_5)_2$, wird in der üblichen Weise mittelst Natronlauge und Benzoylchlorids erhalten; es krystallisirt aus heissem Alkohol in schief abgeschnittenen Nadeln, die häufig zu Drusen vereinigt sind und bei 185 $^{\circ}$ schmelzen.

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 77.5, H 5.6.
Gef. » 77.1, » 6.0.

Auch in seinem Verhalten gegen Salpetrigsäure zeigt das Tetrahydromethylphthalazin die grösste Aehnlichkeit mit der nicht methylirten Base¹⁾: es entsteht, wenn man eine gekühlte Lösung des Chlorhydrates und Natriumnitrit mit Salzsäure ansäuert, eine gelbliche Emulsion, die sich in ein krystallinisches Gerinnsel verwandelt: letzteres geht sehr bald unter Gasentwicklung in ein braunes Oel über.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2215.

Tetrahydromethylphthalazin entsteht ferner, wenn man in einer alkoholischen Lösung des Methylphthalazinjodhydrats metallisches Natrium einwirft.

4) *Methylphthalazin und Jodmethyl.*

Die beiden Körper wirken unter starker Erwärmung auf einander ein; es empfiehlt sich daher, die Base zuvor in dem gleichen Gewicht Holzgeist zu lösen, dann erst überschüssiges Jodmethyl zuzusetzen und das Gemisch in kaltes Wasser zu stellen. Nach 1—2 Stunden ist die klare Lösung zu einem Brei von citronengelben spitzrhombischen Krystallen erstarrt, die sich leicht in Wasser, Alkohol, Chloroform und Holzgeist, nicht in Essigester, Benzol und Aether lösen, sich aus der holzgeistigen Lösung durch Aether abscheiden lassen und bei 142—143° unter Bräunung schmelzen. Die wässrige Lösung der gelben Substanz ist farblos. Ihre Analyse stimmt auf

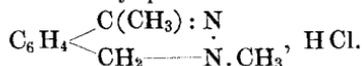
Methylphthalazinjodmethylat, $C_9H_8N_2 \cdot CH_3J$.

$C_{10}H_{11}N_2J$. J 44.4. Gef. J 44.6.

Zerfall des Jodmethylats durch Kali. Zu einer wässrigen Lösung des Jodmethylats (10 g) fügt man 40 ccm *n*-Kali und leitet durch die entstandene gelbe Emulsion Wasserdampf; dabei gehen zu Anfang reichlich gelbe Oeltropfen, dann ein klares gelbes Destillat über. Man unterbricht die Destillation, wenn das übergehende Wasser farblos erscheint. Von dem Inhalt (J) des Destillationsgefäßes — einer klaren, geringe Menge Harz enthaltenden Flüssigkeit — wird weiter unten die Rede sein.

Die gesammten von Oeltropfen erfüllten sowie die klaren Destillate werden mit festem Kali versetzt, wodurch sich weitere Mengen Oel abscheiden, das man nunmehr mit Aether auszieht. Die gelbe Aetherschicht wird abgehoben und einige Zeit mit festem Kali getrocknet. Dann leitet man durch die in einem Kolben befindliche Aetherlösung trockenes Salzsäuregas, wobei die gelbe Farbe verschwindet und ein anfangs pulveriges Chlorhydrat ausfällt, das sich aber bald als zähe Schmiere an die Gefäßwand setzt, während der Aether völlig klar wird. Man giesst ihn nun ab und löst die im Kolben verbliebene Schmiere in einigen Cubikcentimetern warmem Alkohol, fügt darauf warmen Aether bis zur eben noch verschwindenden Trübung hinzu, worauf die Lösung beim Erkalten zu einem Krystallbrei geseht. Letzterer bildet flache Nadeln oder kochsalz-ähnliche Individuen (1.2 g), löst sich äusserst leicht in Wasser, leicht in Alkohol, schmilzt gegen 245° zu einer braunen Flüssigkeit und besteht aus

Dihydrodimethylphtalazinchlorhydrat,



$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. C 61.1, H 6.6, N 14.3, Cl 18.1.
Gef. » 62.7, 60.5, » 7.0, 6.7, » 14.1, » 18.0.

Das zugehörige Pikrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, fällt in citronengelben Nadelchen aus, die sich bei 120° unter heftigem Aufschäumen zersetzen, aber auch schon durch mehrstündiges Verweilen bei 100° sich schwärzen und daher für die Analyse nur bei 50° getrocknet wurden:

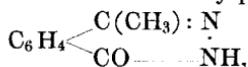
$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_7$. Ber. C 49.4, H 3.9, N 18.0.
Gef. » 49.7, » 4.4, » 17.7.

Das Chloroplatinat, $(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, bildet orangegelbe Krystallkörner und zersetzt sich bei ca. 230° . Bei 100° getrocknet:
 $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 26.6, gef. Pt 26.4.

Ein zweites Product, welches neben der eben beschriebenen Dihydrobase bei der Einwirkung von Kali auf Methylphtalazinjodmethylat entsteht, lässt sich aus dem bei der Destillation mit Dampf verbliebenen Kolbenrückstand (J) wie folgt gewinnen. Man dampft die Flüssigkeit sammt den darin befindlichen geringen Harzmengen auf dem Wasserbade völlig ein, nimmt den verbliebenen Rückstand mit kaltem Wasser auf, filtrirt von etwas Harz ab und fügt zu dem Filtrat starke Kalilauge, wobei sich Oeltröpfchen abscheiden, die sehr bald zu Krystallkörnern erstarren. Diese saugt man auf Thon ab und krystallisirt sie aus Alkohol um; der Körper bildet derbe kurze Prismen vom Schmp. $109\text{--}110^\circ$, sublimirt bei höherer Temperatur und besitzt die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 69.0, H 5.7, N 16.1.
Gef. » 69.5, 69.1, » 5.9, 6.4, » 16.2.

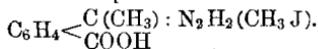
Da der Körper mit einem aus 1-Methylphtalazon,



durch Behandlung mit Kali und Jodmethyl erhältlichen Product¹⁾ im

¹⁾ Bei der Methylierung des 1-Methylphtalazons tritt ähnlich wie bei seiner Aethylirung (diese Ber. 26, 706) und bei der Methylierung des Phtalazons (ebend. 707) als Kaliumsalz eine jodhaltige Säure auf und zwar im vorliegenden Falle das

Jodmethylat des Acetophenoncarbonsäurehydrazons,



$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{J}\text{O}_2$. Ber. C 37.5, H 4.1, J 39.7.
Gef. » 37.7, » 4.3, » 40.0.

Die Säure schießt aus warmem Wasser in Krystallen an und schmilzt bei 201° unter Schäumen.

Schmelzpunkt und Aussehen völlig übereinstimmt, so dürfte er als

1,3-Dimethylphtalazon, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{C(CH}_3\text{):N} \\ \text{CO} \cdots \text{N} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$, aufzufassen sein.

Die gleichzeitige Bildung von Dihydrodimethylphtalazin, $C_{10}H_{12}N_2$, und Dimethylphtalazon, $C_{10}H_{10}N_2O$, bei der Zerlegung des Methylphtalazinjodmethyldates mit Kali, lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

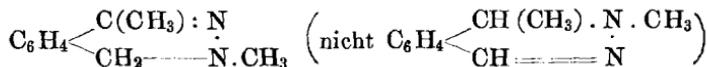
$$2 C_9H_8N_2 \cdot CH_3J + 2 KOH = 2 KJ + H_2O + C_{10}H_{12}N_2 + C_{10}H_{10}N_2O,$$

stellt sich also der von S. Gabriel und F. Müller¹⁾ beobachteten Zerlegung des Phtalazinjodmethyldates und dem bereits früher von W. Roser²⁾ gefundenen Zerfall gewisser Chinolinderivate an die Seite. —

Aus der Constitution des erhaltenen Dimethylphtalazons lässt sich schliessen, dass das angewandte Methylphtalazinjodmethylat die Constitution



besitzt, und dass weiterhin für das Dihydrodimethylphtalazin die bereits oben angeführte Formel



zutrifft.

Während durch Eintritt von Methyl in den heterocyclischen Ring des Chinolins drei Isomere, nämlich das γ -Methylchinolin (Lepidin), das β -Methylchinolin und das α -Methylchinolin (Chinaldin) entstehen, kann ein Methylphtalazin, welches das Methyl im symmetrisch gebauten Diazinring enthält, nur in einer Form existiren.

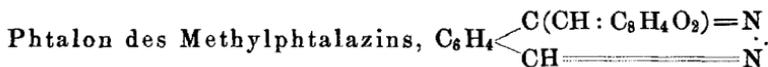
Bekanntlich ist nun das Chinaldin vor seinen Isomeren durch die grosse Reactionsfähigkeit seiner Methylgruppe ausgezeichnet, welche sich darin zeigt, dass es mit Aldehyden und mit Phtalsäureanhydrid Condensationsproducte liefert. Wir haben deshalb ähnliche Versuche mit dem vorliegenden Methylphtalazin angestellt und dabei gefunden, dass es sich dem Chinaldin ähnlich verhält.

5. Methylphtalazin und Phtalsäureanhydrid

wurden im Gewichtsverhältniss 1 : 2 zusammengebracht und in einer Kohlensäureatmosphäre etwa $\frac{3}{4}$ Stunden auf 200—210° erhitzt. Dabei perlt die Schmelze unter Entwicklung von Wasserdampf auf und nimmt eine dunkelrothgelbe Farbe an. Die beim Erkalten zu einem

¹⁾ Diese Berichte 28, 1894. ²⁾ Ebend. 28, 59; Ann. d. Chem. 282, 363.

Glase erstarrte Masse wird zerrieben und mit Alkohol ausgekocht, welcher ein gelbes Pulver zurücklässt. Dies scheidet sich aus siedendem Eisessig, in dem es schwer löslich ist, als gelbes Krystallpulver aus, das aus kleinen spitzen Nadelchen besteht. Die Substanz schmilzt bei 260° und besteht aus dem



$C_{17}H_{10}N_2O_2$. Ber. C 74.5, H 3.7.
Gef. » 74.6, 74.1, » 4.2, 4.0.

6. Methylphtalazin und Chloral

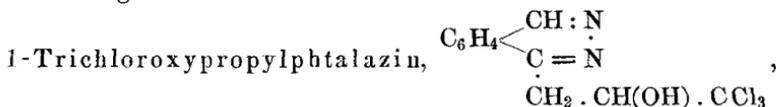
wirken, wenn man sie zu gleichen Gewichtstheilen gemischt im Wasserbade erhitzt, so heftig auf einander ein, dass die Temperatur der Mischung weit über 100° steigt. Es empfiehlt sich daher, einen Ueberschuss von Chloral und zwar etwa 8 g auf 2 g Methylphtalazin anzuwenden und das Gemenge in ein auf $55-60^{\circ}$ erhitztes Wasserbad zu tauchen; schüttelt man während des Erwärmens tüchtig um, so entsteht meist nur vorübergehend eine klare, anfangs gelbe, später orangerothe und schliesslich olivengrüne Schmelze, die sehr bald zu einer röthlichen, harten Masse erstarrt. Nach 2-stündiger Erhitzung auf 60° löst man sie in siedendem Alkohol auf; beim Erkalten desselben erstarrt die rothgelbe, grüngelb fluorescirende Lösung zu einem Krystallbrei (2 g), den man absaugt; nach nochmaligem Umkrystallisiren bildet das Product schneeweisse flache Prismen, welche bei 180° unter Schwärzung und heftigem Aufschäumen schmelzen. Sie haben die Formel $C_{11}H_9N_2OCl_3$:

$C_{11}H_9N_2OCl_3$. Ber. C 45.3, H 3.1, N 9.6, Cl 36.5.
Gef. » 45.2, » 3.4, » 9.5, » 36.9.

Der Körper hat sich also nach der Gleichung



gebildet und konnte in Hinblick auf die beim Chinaldin gemachten Beobachtungen als



aufgefasst werden.

Auch in seinem Verhalten gegen Alkali stellt sich, wie das Folgende zeigt, der neue Körper dem aus Chinaldin erhältlichen Trichloroxypropylchinolin, $C_6H_4 : C_3H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$, an die Seite.

Man übergiesst 0.87 g Trichloroxypropylphtalazin mit 7.5 ccm 1.85-fach normalem, methylalkoholischem Kali: dabei entsteht zunächst eine klare Lösung, die aber in wenigen Augenblicken zu einem Krystallbrei geseht: letzterer scheint aus einer durch Wasser

zersetzbaren Verbindung des Chlorkörpers mit Alkali zu bestehen. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade gehen die Krystalle wieder in Lösung, die sich aber sehr bald unter Abscheidung von Kochsalz trübt. Nach 5 Minuten langem Kochen wird die grünlichgelbe Flüssigkeit mit Wasser versetzt und mit Essigsäure angesäuert, worauf ein bräunliches, aus mikroskopischen Prismen bestehendes Pulver (0.25 g) ausfällt. Die Substanz löst sich in Salzsäure sowie in Alkalien und Ammoniak, sehr schwer in siedendem Wasser und siedendem Alkohol, etwas leichter in siedendem Amylalkohol sowie in heissem Eisessig, aus dem sie in meisselförmigen Nadeln wieder anschießt. Sie schmilzt bei 200° unter Aufschäumen. Die Analyse der bei 90° getrockneten Substanz führte zur Formel $C_{11}H_8N_2O_2$:

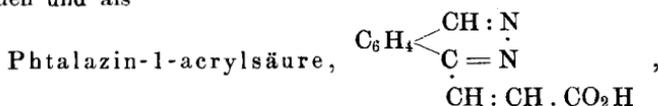
$C_{11}H_8N_2O_2$. Ber. C 66.0, H 4.0, N 14.0.

Gef. » 65.6, » 4.2, » 13.8.

Der Körper ist also nach der Gleichung



entstanden und als



zu bezeichnen.

Eine Lösung der neuen Säure in heisser 7-procentiger Salzsäure scheidet beim Reiben das Chlorhydrat, $C_{11}H_8N_2O_2 \cdot HCl$, in rhombischen Blättchen oder rhomboëderähnlichen Gebilden von blättriger Structur ab, ist — wohl in Folge geringer Zersetzung — bräunlich gefärbt und zeigte nach dem Trocknen über Kalk und Schwefelsäure und dann bei 90° einen Chlorgehalt von

14.9 pCt.; ber. 15.0 pCt. Cl für $C_{11}H_8N_2O_2Cl$.

Das Salz zersetzt sich bei 218°; es löst sich nach dem Trocknen völlig erst auf Zusatz von etwas Salzsäure in Wasser wieder auf, wird also durch Wasser dissociirt.

Das Goldsalz der Säure, $C_{11}H_8N_2O_2 \cdot HAuCl_4$, fällt in feinen, zu Kugeln vereinigten, gelben Nadeln aus; es zersetzt sich gegen 166°; nach dem Trocknen bei 70° enthielt es

36.7; ber. 36.5 pCt. Au für $C_{11}H_8N_2O_2AuCl_4$.

Das Pikrat der Säure, $C_{11}H_8N_2O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$, ist ein schwer lösliches, krystallinisch-körniges Salz, welches bei 157—158° unter Zersetzung schmilzt. Es wurde zur Analyse bei 80° getrocknet.

$C_{17}H_{11}N_5O_9$. Ber. N 16.3. Gef. N 15.8.

Das Chloroplatinat, $(C_{11}H_8N_2O_2)_2H_2PtCl_6$, scheidet sich allmählich in orangeröthlichen Krystallkörnern aus, welche noch nicht bei 270° schmelzen. Bei 100° getrocknet, ergab es bei der Analyse

23.6; ber. 24.0 pCt. Pt f. $C_{22}H_{16}N_4O_4PtCl_6$.

7. *Methylphthalazin und Benzaldehyd.*

Man erhitzt ein Gemisch von je 5 g der beiden Körper 4 — 5 Stunden lang im Wasserbade, bläst alsdann den unveränderten Aldehyd mit Wasserdampf ab und löst das zurückgebliebene rothgelbe Harz in etwa 25 ccm heisser, verdünnter Salzsäure auf. Diese Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer gelben, aus feinen Nadelchen bestehenden Krystallmasse, die man absaugt und nochmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die citronengelben, rhombischen Krystalle schmelzen bei 220—221° und stellen ein Chlorhydrat, $C_{16}H_{12}N_2 \cdot HCl$, dar; es wurde erst im Vacuum, dann bei 90° getrocknet.

$C_{16}H_{13}N_2Cl$. Ber. C 71.5, H 4.8, Cl 13.2.

Gef. » 71.6, » 5.2, » 12.7.

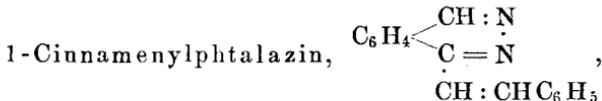
Das Salz löst sich auf Zusatz von etwas Salzsäure in Wasser klar auf; die Lösung giebt, mit Ammoniak versetzt, eine gelbe Emulsion, die sich zu einem allmählich krystallinisch erstarrenden Harz verdichtet. Letzteres löst sich unter Hinterlassung eines geringen Rückstandes leicht in Alkohol, Holzgeist, Aceton, spurenweise in heissem Ligroin; seine Lösung in heissem Chloroform wurde mit heissem Ligroin bis zur Trübung versetzt, worauf sich allmählich hellgelbe, zu Drusen vereinigte Prismen abschieden, die bei 115° zu einer trüben Flüssigkeit zusammenschmolzen. Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz stimmte auf die erwartete Formel $C_{16}H_{12}N_2$:

$C_{16}H_{12}N_2$. Ber. N 12.1. Gef. N 12.0.

Die Base $C_{16}H_{12}N_2$ ist nach der Gleichung



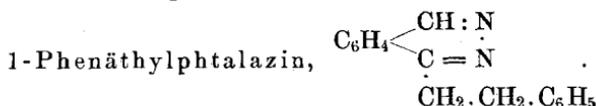
entstanden, demnach



zu nennen.

An die ungesättigte Seitenkette der Base lagert sich leicht Wasserstoff an. Zu dem Ende kocht man 5 g Cinnamerylphthalazin, 2.5 g rothen Phosphor und 40 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° 2 Stunden lang im Oelbade am Rückflusskühler. Im Verlauf dieser Zeit ist der anfangs entstandene Krystallbrei völlig in Lösung gegangen, doch erstarrt sie wieder beim Erkalten. Man fügt nun 50 ccm heisses Wasser hinzu, kocht das Ganze auf und filtrirt heiss vom Phosphor ab, worauf sich das Filtrat beim Erkalten mit schwachgelblichen Blättchen erfüllt. Dies Jodhydrat giebt beim Erwärmen mit Kali eine farblose Emulsion, die man mit Aether auszieht; beim Verdunsten desselben hinterbleibt ein Oel, das schnell krystallinisch erstarrt und beim Umkrystallisiren aus Essigester schön ausgebildete,

anscheinend quadratische Tafeln vom Schmp. 112.5—113.5° giebt. Die neue Base ist der Analyse zufolge, welche mit der bei 75° getrockneten Substanz vorgenommenen wurde, das erwartete



$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$. Ber. C 82.1, H 6.0, N 12.0.

Gef. » 82.2, » 6.3, » 12.0.

Das vorher erwähnte Jodhydrat der Base $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{HJ}$ bildet schwachgelbliche, irisirende, rechtwinklige Blättchen und schmilzt zwischen 212—220°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{J}$. Ber. J 35.1. Gef. J 35.4.

Das Nitrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{HNO}_3$, schießt aus verdünnter Salpetersäure in Blättchen an, zersetzt sich bei 135—136° und lieferte nach dem Trocknen über Schwefelsäure, dann bei 60—70°:

14.7; ber. 14.1 pCt. N für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$.

532. Edmund O. v. Lippmann: Ueber einige seltenere Aschenbestandtheile aus Zuckerfabriks-Schlempekohlen.

(Eingegangen am 15. December.)

Anlässlich wiederholter Versuche, die Schlempekohle einer Melassen-Entzuckerungs-Fabrik in kleinerem Maassstabe zu raffiniren, wurden vor einer Reihe von Jahren Schlammrückstände eigenthümlicher Beschaffenheit erhalten, deren nähere Untersuchung die Gegenwart einiger seltenerer Elemente ergab.

Zunächst war in nicht unbedeutender Menge (0.03 des trocknen Rückstandes) Lithium vorhanden, das bekanntlich in vielen Pflanzen spurenweise auftritt, und schon von Bunsen und Kirchhoff (Ann. d. Chem. 118, 353) in manchen Pflanzenaschen und Pottaschen, sowie im Pfälzer Tabak und in den Mutterlaugen der Weinsäurefabriken nachgewiesen wurde; offenbar wird es von den Gewächsen aus den Böden aufgenommen, deren manche nach Truchot (Compt. rend. 78, 1022) ziemlich reich daran sind. Truchot gab auch bereits an, dass die Asche von Tabak bis 0.44 pCt. Lithium enthalte und die von Raps und Rüben 0.01 pCt., während Focke (s. Ladenburg's Wörterbuch VI, 511) und Grandeau (Ann. chim. III, 67, 216) behaupteten, dass in Zuckerrüben Lithium niemals vorkomme. Offenbar ist diese Ansicht nicht den Thatsachen entsprechend und in ihrer Allgemeinheit zu weit gehend, denn aus dem erwähnten Schlamm-