

Zweifellos ist nicht genügend Platz für den Eintritt der Bromatome vorhanden; denn das Dibiphenylenäthylen¹⁾ III und das Tetraphenylen-äthylendioxyd²⁾ IV addiren je ein Molekel Brom.



In diesen Stoffen sind die am selben Kohlenstoffatome stehenden Phenylgruppen durch die Bindungen bezw. das verbindende Sauerstoffatom so weit genähert, dass zwischen den an den verschiedenen zwei Kohlenstoffatomen stehenden Phenylgruppen Bromatome den zum Eintritte erforderlichen Platz finden. Ebenfalls findet Bromaddition — wenn auch schwierig — beim 1.1-Dichlor-2.2-diphenyl-äthylen statt. In den genannten Fällen ist nach allem offenbar die räumliche Anordnung der Molekel von ausschlaggebender Bedeutung dafür, ob Brom angelagert werden kann oder nicht.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

39. Adolf Daube: Zur Kenntniss des Aethyliden-phtalids.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 2. Januar 1905.)

Im Anschluss an Untersuchungen S. Gabriel's habe ich vor einigen Jahren eine Reihe von Derivaten aus dem in der Ueberschrift genannten Körper bereitet.

Zur Darstellung des Aethylidenphtalids, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$, arbeitete

ich ein Verfahren aus, welches inzwischen von J. Gottlieb³⁾ verbessert worden ist.

Aus dem Aethylidenphtalid wurde durch Lösen in heissem Alkali und Fällen mit Salzsäure Propiophenon-*o*-carbonsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, hergestellt, die zu folgenden Versuchen diene.

1. *Einwirkung des Hydroxylamins.* 3 g Säure in 4 ccm 10-procentiger Kalilauge werden mit 1.5 g salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt, worauf sich die Flüssigkeit trübt

¹⁾ C. de la Harpe und W. A. van Dorp, diese Berichte 8, 1049 [1875]; C. Graebe, diese Berichte 25, 3148 [1892].

²⁾ G. Gurgenzanz und St. v. Kostanecki, diese Berichte 28, 2311 [1895].

³⁾ Diese Berichte 32, 958 [1899].

und beim Erkalten zu Krystallen erstarrt; letztere schiessen aus kochendem Wasser in Säulen vom Schmp. 119° an und sind der Analyse zufolge das Anhydrid der Propiophenonoxim-*o*-carbon-säure, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C(C_2H_5):N \\ \diagdown CO \quad \quad \quad \dot{O} \end{matrix}$.

0.2165 g Sbst.: 0.5448 g CO₂, 0.1004 g H₂O.

C₁₀H₉NO₂. Ber. C 68.57, H 5.14.

Gef. » 68.63, » 5.35.

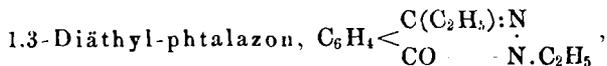
2. Die *Einwirkung des Hydrazins* auf Propiophenon-*o*-carbon-säure führt zum 1-Aethyl-phtalazon, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C(C_2H_5):N \\ \diagdown CO \quad \quad \quad \dot{N}H \end{matrix}$, welches nach dem Umkrystallisiren aus 50-procentigem Alkohol bei 170—172°¹⁾ schmilzt.

0.1786 g Sbst.: 0.4518 g CO₂, 0.105 g H₂O.

C₁₀H₁₀N₂O. Ber. C 68.96, H 5.75.

Gef. » 68.43, » 5.88.

a) Das 1-Aethylphtalazon ergibt, wenn man es in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat und Jodäthyl ½ Stunde am Rückflusskühler kocht, dann den Alkohol verjagt, den Rückstand mit Aether auszieht und das vom Aether Gelöste destillirt,



welches bei ca. 307° destillirt und zu farblosen Krystallen vom Schmp. 49—50° erstarrt.

0.2223 g Sbst.: 0.5866 g CO₂, 0.1419 g H₂O. — 0.2220 g Sbst.: 0.5828 g CO₂, 0.1423 g H₂O.

C₁₂H₁₄N₂O. Ber. C 71.29, H 6.93.

Gef. » 71.97, 71.60, » 7.09, 7.14.

b) Erwärmt man 1-Aethylphtalazon (5 g) mit 15 g Phosphoroxychlorid ¼ Stunde auf dem Wasserbade, giesst die rothbraune Lösung auf 200 g Eisbrei und übersättigt alsdann unter starker Kühlung mit Natronlauge, so scheidet sich



als Krystallbrei ab; er wird abgesogen, auf Thon getrocknet und krystallisirt aus 50-procentigem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 93°.

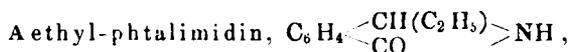
0.2051 g Sbst.: 0.4711 g CO₂, 0.0901 g H₂O. — 0.3179 g Sbst.: 0.2388 g AgCl.

¹⁾ V. Paul, ebenda 32, 2016 [1899].

$C_{10}H_9N_2Cl$. Ber. C 62.34, H 4.67, Cl 18.44.
Gef. » 62.65, » 4.88, » 18.60.

Eine Reihe von Salzen dieser Base hat inzwischen V. Paul (l. c.) beschrieben.

c) Reducirt man 2 g Aethylphtalazon mit 40 ccm starker Salzsäure durch allmählichen Zusatz von Zinkschnitzeln, übersättigt das Ganze nach Verlauf einer Stunde mit Natronlauge und zieht alsdann mit Aether aus, so verbleiben nach Verdunsten des Auszugs farblose Krystalle (ca. 1 g), die sich an der Luft bald röthen, bei 105° schmelzen und aus

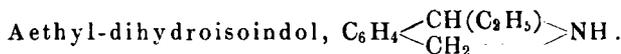


bestehen.

0.2876 g Sbst.: 0.7884 g CO_2 , 0.1914 g H_2O .

$C_{10}H_{11}NO$. Ber. C 74.53, H 6.85.
Gef. » 74.76, » 6.85.

Zur *Reduction* des 1.4-Aethylchlorphtalazins (5 g) wird die Lösung in rauchender Salzsäure (100 ccm) unter allmählicher Zugabe von Zingranalien 6 Stunden lang erwärmt, dann mit Alkali übersättigt und mit Dampf destillirt. Die alkalischen Destillate dampft man nach dem Neutralisiren mit Salzsäure ein und setzt aus dem Chlorhydrat mit starker Kalilauge die neue Base in Freiheit; sie bildet ein Oel, destillirt nach dem Trocknen mit Kali bei $327-329^{\circ}$ unter 760 mm Druck und ist das erwartete



0.1677 g Sbst.: 0.5006 g CO_2 , 0.1349 g H_2O .

$C_{10}H_{13}N$. Ber. C 81.63, H 8.84.
Gef. » 81.41, » 8.93.

Es löst sich in Wasser mit alkalischer Reaction.

Das Aethylchlorphtalazin setzt sich, in alkoholischer Lösung mit Natrium-Alkoholaten resp. -Phenolat erwärmt, zu Verbindungen der Formel $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C(C_2H_5):N \\ C(OR)=N \end{array} \right\rangle$ um, die sich nicht in Wasser lösen und aus Lignoïn bezw. verdünntem Alkohol umkrystallisiren lassen. Es wurden so dargestellt:

1-Aethyl-4-methoxy-phtalazin vom Schmp. 49° .

0.2112 g Sbst.: 0.5466 g CO_2 , 0.1242 g H_2O .

$C_{11}H_{12}N_2O$. Ber. C 70.21, H 6.38.
Gef. » 70.58, » 6.53.

1-Aethyl-4-äthoxy-phtalazin vom Schmp. 53°.

0.1809 g Sbst.: 0.4745 g CO₂, 0.1159 g H₂O.C₁₂H₁₄N₂O. Ber. C 71.29, H 6.93.

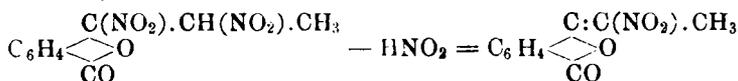
Gef. » 71.53, » 7.12.

1-Aethyl-4-phenoxy-phtalazin, Tafeln vom Schmp. 89°.

0.1827 g Sbst.: 0.5136 g CO₂, 0.0949 g H₂O.C₁₆H₁₄N₂O. Ber. C 76.8, H 5.6.

Gef. » 76.67, » 5.77.

Dass Aethylidenphtalid ein Molekül N₂O₄ zu addiren vermag, ist früher gezeigt worden¹⁾; das in benzolischer Lösung erhältliche Additionsproduct kann aus Alkohol in farblosen Säulen gewonnen werden, welche um 90° schmelzen. Krystallisirt man das (Roh-) Product aber aus heisser 70-procentiger Essigsäure um, so resultiren gelbe Nadeln vom Schmp. 123°, welche der Analyse zufolge nach der Gleichung:



entstanden, also

Nitro-äthyliden-Phtalid

sind.

0.1935 g Sbst.: 0.4185 g CO₂, 0.0665 g H₂O. — 0.1684 g Sbst.: 10.1 ccm N (17°, 747 mm).C₁₀H₇O₄N. Ber. C 58.25, H 3.88, N 6.80.

Gef. » 58.99, » 3.82, » 6.86.

Die Ausbeuten sind so gering, dass die beabsichtigte Ueberführung in das dem Aethylidenphtalid isomere Methylisocumarin, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CH}:\text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CO} \cdot \text{O} \end{array}$, welche nach Maassgabe der am Benzalphtalid gemachten Beobachtungen²⁾ erfolgen sollte, unterbleiben musste.

Inzwischen ist das Methylisocumarin³⁾ auf bequemerem Wege⁴⁾ zugänglich geworden.

1) S. Gabriel, diese Berichte 19, 839 [1886].

2) S. Gabriel, diese Berichte 18, 3470, 3471 [1885].

3) S. Gabriel und Neumann, ebenda 25, 3565 [1892].

4) J. Gottlieb, ebenda 32, 964 [1899].