

679. Albert Lieck: Ueber einige Phtalazine.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 23. November 1905.)

I. 1-Benzyl-phtalazin.

Als Ausgangsmaterial benutzte ich das von S. Gabriel und A. Neumann¹⁾ dargestellte 1.4-Benzyl-chlor-phtalazin, indem ich Benzyl-phtalazon und Phosphoroxchlorid bis zur Lösung erwärmte und dann in Wasser goss. Dabei entsteht nach der citirten Angabe eine klare Lösung, aus der alsdann die Chlorbase durch Natron gefällt wird. Sorgt man dagegen beim Eingiessen in Wasser für starke (Eis-)Kühlung, so fällt die Chlorbase direct als bald erstarrendes Harz aus, welches nach dem Waschen und Anreiben mit wenig Alkohol den richtigen Schmp. 152° zeigt.

Erhitzt man Benzylchlorphtalazin mit der etwa zehnfachen Menge farbloser Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127°, so entsteht eine klare, gelbe Lösung, aus der beim Abkühlen rothgelbe Krystalle ausfallen. Sie wurden über Glaswolle abfiltrirt, dann auf Thon abgesogen, mit einigen Tropfen Wasser angerührt, mit alkoholischem Ammoniak zur Bindung der Jodwasserstoffsäure erwärmt, mit heissem, absolutem Alkohol unter Entfärbung mit etwas Schwefligsäure in Lösung gebracht und die Lösung eventuell heiss filtrirt. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten lange, weisse Nadeln aus. Diese nehmen bei 100° eine schwach gelbe Färbung an, die mit steigender Temperatur immer dunkler und schliesslich rothbraun wird. Bei 146° schmilzt der Körper unter Zersetzung zu einem rothbraunen Schaum. Er ist 1-Benzyl-4-jod-phtalazin, $C_{15}H_{11}N_2J$:

0.1758 g Sbst.: 0.1169 g AgJ.

 $C_{15}H_{11}N_2J$. Ber. J 36.70. Gef. J 35.93,

also durch Ersatz von Chlor gegen Jod entstanden.

Lässt man Jodwasserstoffsäure dagegen längere Zeit unter Zusatz von rothem Phosphor einwirken, so geht die Reaction weiter bis zur Elimination des Halogens.

Zu dem Zweck erhitzte man 9 g Benzylchlorphtalazin mit 4.5 g rothem Phosphor und 45 ccm Jodwasserstoffsäure im Kölbchen mit eingeschlifftem Steigrohr 4—5 Stunden lang.

Der Kolbeninhalt wurde hierauf mit soviel Wasser gekocht, dass nur noch Phosphor ungelöst blieb. Aus dem kochend heissen, gelben Filtrat scheidet sich ein dichter Brei gelber, rhombischer Blättchen

¹⁾ Diese Berichte 26, 712 [1893].

aus. Dieselben sind auch in warmem Alkohol und Eisessig leicht, in Benzol nicht löslich, und bestehen aus dem jodwasserstoffsäuren Salz des 1-Benzyl-phtalazins, $C_{15}H_{12}N_2 \cdot HJ$, welches sich bereits bei 100° zersetzt.

0.1421 g Subst.: 0.0940 g AgJ.

$C_{15}H_{12}N_2$. Ber. J 36.50. Gef. J 35.74.

Aus der Lösung des jodwasserstoffsäuren Salzes in heissem Wasser fällt starke Natronlauge die Base aus. Sie ist zuerst ölig, erstarrt aber allmählich bei starker Abkühlung, wird dann zerkleinert, mit Wasser gewaschen, auf Thon getrocknet und im Vacuum bei etwa 14 mm Druck destillirt. Das gelbrothe Destillat erstarrte zu einer krystallinischen Masse. Aus Aether unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, lieferte sie rein weisse, rechteckige Tafeln vom Schmp. $81-82^\circ$.

Die Base ist in den meisten organischen Lösungsmitteln ausserordentlich leicht löslich.

Aus 10 g Benzalphtalid wurden 7-8 g 1-Benzylphtalazinjodhydrat und daraus höchstens 1 g reines Benzyl-phtalazin,

$C_6H_4 \begin{cases} C(C_7H_7):N \\ CH \quad \quad N \end{cases}$, erhalten.

0.1836 g Subst.: 0.5530 g CO_2 , 0.0924 g H_2O . — 0.1376 g Subst.: 16.2 ccm N (22° , 760 mm).

$C_{15}H_{12}N_2$. Ber. C 81.81, H 5.45, N 12.72.

Gef. » 82.14, » 5.59, » 13.34.

Das Pikrat, $C_{15}H_{12}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$, fällt aus alkoholischer Lösung in schönen, gelben Nadelchen vom Schmp. 146° .

0.1023 g Subst.: 14.1 ccm N (21° , 758 mm).

$C_{21}H_{15}N_5O_7$. Ber. N 15.59. Gef. N 15.65.

Das Platinsalz scheidet sich als gelbbraune Krystallmasse aus.

0.1370 g Subst.: 0.0306 g Pt.

$(C_{15}H_{12}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Ber. Pt 22.92. Gef. Pt 22.34.

Benzylchlorphtalazin wurde in überschüssigem Anilin durch Erwärmen gelöst, das überschüssige Anilin mit Wasserdampf verjagt und alsdann einige Tropfen starker Natronlange hinzugegeben. Dabei schieden sich Krystalle aus, die, aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, weisse, sechsseitige Würfel bildeten und aus 4-Anilido-1-benzyl-phtalazin bestanden. Schmp. 180° .

0.1418 g Subst.: 0.4195 g CO_2 , 0.0670 g H_2O . — 0.0747 g Subst.: 9.3 ccm N (24° , 762 mm).

$C_{21}H_{17}N_3$. Ber. C 81.03, H 5.46, N 13.51.

Gef. » 80.68, » 5.25, » 13.99.

Oxydation des 1-Benzyl-phthalazins.

1 g Benzylphthalazin wurde in einem halben Liter Wasser unter Zusatz von 4—5 ccm starker Kalilauge heiss gelöst. Darauf fügte man portionsweise 0.95 g Kaliumpermanganat hinzu. Die rothe Lösung entfärbte sich beim Kochen. Sie wurde nun heiss und möglichst schnell vom Manganschlamm filtrirt. Beim Abkühlen schied sich aus der gelblich gefärbten Flüssigkeit ein voluminöser Niederschlag ab; nach dem Absaugen bildete er eine filzige Masse weisser Nadeln (0.5 g). Sie schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei 123—124° und sind in den organischen Lösungsmitteln meist sehr leicht löslich. Der Körper ist der Analyse zufolge 1-Benzoylphthalazin, $C_8H_5N_2.CO C_6H_5$.

0.1715 g Sbst.: 0.4811 g CO_2 , 0.0685 g H_2O . — 0.1003 g Sbst.: 11 ccm N (24°, 760 mm).

$C_{15}H_{10}N_2O$. Ber. C 76.92, H 4.27, N 11.96.

Gef. » 76.51, » 4.43, » 12.29.

Das Platinsalz, gelbe Krystalle, zeigte den Schmp. 258° unter Zersetzung.

0.1200 g Sbst.: 0.0264 g Pt.

$(C_{15}H_{10}N_2O)_2.H_2PtCl_6$. Ber. Pt 22.21. Gef. Pt 22.00.

Dass in der That ein Keton vorliegt, zeigte sich bei der Einwirkung von Hydroxylamin.

Es wurden 0.2 g Benzoylphthalazin mit 0.1 g Hydroxylaminchlorhydrat, 4 ccm 80-proc. Alkohol und 1.5 ccm Normalnatronlauge im Rohr 1½ Stunden lang auf 150° erhitzt. Aus der olivengrünen Lösung schieden sich gelblich gefärbte Krystalle (0.1 g) ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle reinweise, schräg abgeschnittene Stäbchen bildeten, die büschelförmig angeordnet waren und bei 243—244° zu einer rothbraunen Flüssigkeit schmolzen.

Es liegt das erwartete Oxim des 1-Benzoylphthalazins, $C_8H_5N_2.C(:N.OH).C_6H_5$, vor.

0.1545 g Sbst.: 0.4072 g CO_2 , 0.0655 g H_2O . — 0.0309 g Sbst.: 13.9 ccm N (25°, 764 mm).

$C_{15}H_{11}N_3O$. Ber. C 72.29, H 4.42, N 16.87.

Gef. » 71.88, » 4.71, » 17.16.

Die Substanz löst sich in verdünnter Natronlauge und verdünnter Salzsäure; aus der sauren Lösung scheidet sich aber sogleich das schwer lösliche salzsaure Salz in weissen, zarten Nadelchen aus.

Die Versuche, das Oxim nach der Beckmann'schen Methode umzulagern, um zu einem Amidophthalazin zu gelangen, schlugen fehl.

Reduction des 1-Benzyl-phthalazins¹⁾.

2 g 1-Benzyl-4-chlorphthalazin wurden mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure und 1 g rothem Phosphor, wie oben beschrieben, in das Jodhydrat des 1-Benzylphthalazins verwandelt und das Ganze, ohne das Salz zu isoliren, mit ca. $\frac{1}{2}$ L Wasser verdünnt. Diese Lösung schüttelte ich mit 100 g $2\frac{1}{2}$ -proc. Natriumamalgam etwa eine halbe Stunde. Die Lösung entfärbte sich und wurde vom Quecksilber, sowie von harzigen Abscheidungen abfiltrirt. Fügte man nun starke Alkalilauge hinzu, so fiel ein weisses Oel aus, welches sich ausäthern liess. Das Extract hinterliess beim Verdunsten als fast farblosen Syrup Tetrahydro-1-benzylphthalazin, $C_{15}H_{16}N_2$.

Die freie Base wurde zwar nicht selbst der Analyse unterworfen, da sie nicht erstarrte und ihr die Kriterien der Reinheit fehlten, wohl aber zwei Salze. Beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure löst sich die Base und liefert beim Eindampfen eine Krystallkruste des Chlorhydrates, $C_{15}H_{16}N_2.HCl$, das man aus siedendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle völlig farblos in einer Ausbeute von 0.5 g gewinnt.

Im Capillarrohr trat zwischen 190° und 200° Dunkelfärbung und Zersetzung des Salzes unter Bildung eines rothbraunen Schaumes ein.

Die Substanz reducirte Fehling'sche Lösung und auch geschlämmtes Quecksilberoxyd, während 1-Benzylphthalazin kein Reductionsvermögen besitzt.

Das Salz ist leicht löslich in heissem Wasser und heisser, verdünnter Salzsäure.

0.1401 g Sbst.: 0.0764 g AgCl.

$C_{15}H_{17}N_2Cl$. Ber. Cl 13.63. Gef. Cl 13.48.

Das Platinat ist schwer löslich in Wasser, zeigt wenig charakteristische Krystallform und beginnt bei 180° unter Bildung eines rothbraunen Schaumes sich zu zersetzen.

0.1923 g Sbst.: 0.0440 g Pt.

$(C_{15}H_{16}N_2)_2.H_2PtCl_6$. Ber. Pt 22.70. Gef. Pt 22.88.

Zur Gewinnung von Dibenzoyl-Tetrahydro-1-benzylphthalazin, $C_{15}H_{17}N_2(COC_6H_5)_2$, wurde 1 g des rohen Chlorhydrates in heissem Wasser mit überschüssigem Benzoylchlorid, dann mit starker Alkalilauge versetzt und unter Schütteln über freier Flamme erwärmt. Hierbei schied sich ein tiefbraun gefärbtes Oel ab, das bald erstarrte. Das Product wurde im Mörser zerkleinert, mit Wasser gewaschen, auf Thon getrocknet und aus wenig Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt; es schossen beim Abkühlen schwach gelbe, längliche Platten vom Schmp. $135-136^{\circ}$ an.

¹⁾ Vergl. Gabriel und Pinkus, diese Berichte 26, 2210 [1893].

Der Körper ist leicht löslich in gewöhnlichem und absolutem Alkohol, Benzol, Chloroform, Toluol und Eisessig, unlöslich in Aether, Ligroin, Alkalien und Wasser.

0.1750 g Sbst.: 0.5144 g CO₂, 0.0834 g H₂O. — 0.1459 g Sbst.: 9 ccm N (19°, 77 mm).

C₂₃H₂₁N₂O₃. Ber. C 80.56, H 5.55, N 6.48.
Gef. » 80.17, » 5.29, » 7.05.

II. 1-Phenyl-phtalazin.

1-Phenyl-4-chlor-phtalazin.

Man erhitzt 1 g 1-Phenylphtalazon¹⁾ im Kölbchen mit Steigrohr nach Hinzufügung von 3 ccm Phosphoroxchlorid eine Stunde lang auf dem Wasserbade. Die entstandene klare, gelbe Lösung wurde portionsweise in 10 ccm kaltes Wasser eingegossen. Dabei schieden sich geringe harzige Verunreinigungen ab. Von diesen wurde abfiltrirt und aus dem klaren Filtrat mit Natronlauge das 1-Phenyl-4-chlor-phtalazin als reinweisse Masse gefällt. Es schießt aus siedendem Alkohol in schneeweissen, atlasglänzenden Blättchen vom Schmp. 160—161° an.

Die Substanz ist leicht löslich in warmem Xylol, Alkohol, Toluol, Eisessig, in kaltem Benzol und Chloroform, schwer löslich in Aether, unlöslich in Ligroin und Wasser. Ausbeute 0.7 g.

0.1256 g Sbst.: 0.0764 g AgCl.

C₁₄H₉N₂Cl. Ber. Cl 14.76. Gef. Cl 15.04.

1-Phenyl-4-jod-phtalazin.

0.5 g Phenylchlorphtalazin wurden mit 5 ccm farbloser Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° erwärmt. Es trat klare, gelbe Lösung ein. Beim Abkühlen schied sich ein dicker Brei gelber Krystalle aus. Derselbe wurde über Glaswolle filtrirt und abgesogen, dann mit einigen Tropfen Wasser angerührt, mit 2—3 ccm alkoholischem Ammoniak zur Bindung der Jodwasserstoffsäure erwärmt und mit Alkohol aufgekocht. Aus der filtrirten Lösung schossen beim Erkalten lange, weisse, filzige Nadelchen der jodirten Base (0.7 g) an.

Im Capillarrohr erhitzt, wird die Substanz von 120° an zunehmend gelb, später rothbraun und schmilzt bei 188—189° zu einem rothbraunen Schaum.

0.1438 g Sbst.: 0.1026 g AgJ.

C₁₄H₉N₂J. Ber. J 38.25. Gef. J 38.55.

¹⁾ v. Rothenburg, Journ. für prakt. Chem. [2] 51, 151.

Wenn man Phenylchlorphtalazin (5 g) mit 25 ccm farbloser Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° und 2.5 g rothem Phosphor im KÖlbchen mit Steigrohr längere Zeit (4—5 Stunden) kocht, dann mit viel heissem Wasser verdünnt, aufkocht, vom Phosphor heiss abfiltrirt und das klare, gelbe Filtrat in Eis kühlt, so fällt nach einiger Zeit in gelben Krystallen das jodwasserstoffsäure Salz des 1-Phenylphtalazins (7 g) aus.

Sie wurden abgezogen, in heissem Wasser gelöst und mit Natronlauge versetzt; hierbei fiel eine weisse, bisweilen grünlich-weisse, ölige Masse aus, die man mit Aether aufnahm. Die ätherische Schicht hinterliess beim Verdunsten schön ausgebildete, grüne Krystalle, welche aus Aether, unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, schräg abgeschnittene, schneeweisse Säulen vom Schmp. 142—143° ergaben.

Die Substanz ist in Aether, Alkohol, Aceton und den meisten anderen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und besteht aus 1-Phenylphtalazin.

0.1484 g Sbst.: 0.4424 g CO₂, 0.0659 g H₂O. — 0.0800 g Sbst.: 10.0 ccm N (26°, 764 mm).

C₁₄H₁₀N₂. Ber. C 81.55, H 4.85, N 13.59.

Gef. » 81.31, » 4.93, » 13.95.

Das Platinat des 1-Phenylphtalazins fällt in schwer löslichen, orange-gelben Krystallen aus. Bei 100° getrocknet, schmelzen sie bei 223° zu einem rothbraunen Schaum.

0.2052 g Sbst.: 0.0478 g Pt.

(C₁₄H₁₀N₂)₂.H₂PtCl₆. Ber. Pt 23.72. Gef. Pt 23.29.

Das Pikrat des Phenylphtalazins scheidet sich aus der alkoholischen Lösung der Componenten als dicker Brei gelber Krystalle vom Schmp. 180° ab.

0.0947 g Sbst.: 14.0 ccm N (25°, 760 mm).

C₂₀H₁₃N₅O₇. Ber. N 16.09. Gef. N 16.50.

Das Jodhydrat des Phenylphtalazins (s. oben) bildet feine, gelbe Nadeln und Stäbchen und zersetzt sich zwischen 170° und 180° zu einem rothbraunen Schaum.

0.1363 g Sbst.: 0.0948 g AgJ.

C₁₄H₁₀N₂.HJ. Ber. J 38.02. Gef. J 37.76.

Aus 1-Phenyl-4-chlorphtalazin und Anilin wird in analoger Weise, wie bei der Benzylverbindung beschrieben ist, 4-Anilido-1-phenylphtalazin in Nadeln vom Schmp. 231° erhalten.

0.1134 g Sbst.: 0.3348 g CO₂, 0.0547 g H₂O. — 0.1089 g Sbst.: 13.8 ccm N (22°, 762 mm).

C₂₀H₁₅N₃. Ber. C 80.81, H 5.05, N 14.17.

Gef. » 80.52, » 5.36, » 14.39.

Zur Reduction des 1-Phenyl-phtalazins¹⁾

wird nach obiger Vorschrift aus 2 g 1-Phenyl-4-chlorphtalazin erhaltenes Jodhydrat des 1-Phenylphtalazins in einem halben Liter Wasser eine Stunde lang mit 100 g 2¹/₂-procentigem Natriumamalgam geschüttelt und die Lösung ebenso wie beim Tetrahydrobenzylphtalazin beschrieben ist, aufgearbeitet.

Die ätherische Schicht hinterliess einen angenehm aromatisch riechenden, nahezu farblosen Syrup, der trotz starker Abkühlung nicht krystallisirte und daher nicht analysirt wurde, aber nach der Analyse seiner Salze und der Benzoylverbindung das erwartete Tetrahydro-1-phenylphtalazin darstellte.

Die Base ist sehr schwer mit Wasserdämpfen flüchtig.

Zur Ueberführung in das Chlorhydrat wurde sie mit wenig verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und die verbliebene grüne Krystallkruste unter Zusatz von Thierkohle aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt, wobei 0.5 g schneeweisse Nadeln erhalten wurden.

Die Substanz begann bei 220° sich zu zersetzen und bildete bei 250° einen rothbraunen Schaum; sie reducirte Fehling'sche Lösung sowie aufgeschlammtes Quecksilberoxyd.

0.1544 g Sbst.: 0.0913 g AgCl.

$C_{14}H_{14}N_2 \cdot HCl$. Ber. Cl 14.40. Gef. Cl 14.62.

Das Pikrat der Base fällt als gelbe Emulsion aus, die beim Reiben mit dem Glasstab krystallinisch erstarrt. Das Platinat der Base scheidet sich in schräg abgeschnittenen Blättchen ab, die sich bei 140° zersetzen.

0.2046 g Sbst.: 0.0475 g Pt.

$(C_{14}H_{14}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Ber. Pt 23.47. Gef. Pt 23.21.

Das Chlorhydrat gab, in der üblichen Weise mit Kalilauge und Benzoylchlorid benzoylirt, zunächst ein dunkelgrün gefärbtes Oel, welches bald zu einer festen Masse erstarrte. Diese wurde im Mörser zerrieben, mit Wasser gewaschen und aus wenig gewöhnlichem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle in gelblichweissen, länglichen Stäbchen vom Schmp. 158—159° erhalten. Das so gewonnene Dibenzoyl-Tetrahydro-1-phenylphtalazin ergab bei der Analyse:

0.1368 g Sbst.: 0.4014 g CO₂, 0.0652 g H₂O. — 0.1262 g Sbst.: 7.5 ccm N (20°, 767 mm).

$C_{28}H_{22}N_2O_2$. Ber. C 80.38, H 5.26, N 6.69.

Gef. » 80.04, » 5.29, » 6.86.

Die Substanz löst sich in Alkohol, Benzol, Toluol, Eisessig und in kaltem Chloroform leicht, in Aether, Ligroin, Wasser und Alkalien schwer.

¹⁾ Gabriel und Pinkus, diese Berichte 26, 2210 [1893].