

## 680. Hans Wölbling: Ueber 1-Isobutyl-phtalazin.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat.]

(Eingegangen am 23. November 1905.)

## Reduction des 1-Isobutyl-phtalazons.

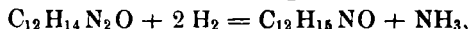
1.5 g 1-Isobutylphtalazon<sup>1)</sup> werden in 10 ccm rauchender Salzsäure gelöst und unter Kühlung nach und nach Zinkschnitzel zugegeben. Nach zwei Stunden filtrirt man und übersättigt die durch Wasser sich trübende Lösung unter Kühlung mit Natronlauge, bis der entstandene Niederschlag von Zinkhydroxyd sich wieder löst. Dabei macht sich Ammoniakgeruch bemerkbar. Durch Ausäthern gewann ich eine zähe, weisse Masse, die sich an der Luft röthete, in starker Salzsäure löslich war und aus dieser Lösung durch Wasser wieder gefällt wurde. Aus 60-procentigem Alkohol erhielt ich die Substanz in farblosen, glänzenden Krystallen, die bei 153° schmolzen. Ausbeute 0.7 g.

0.1925 g Sbst.: 0.5386 g CO<sub>2</sub>, 0.1493 g H<sub>2</sub>O. — 0.1876 g Sbst.: 12.5 ccm N (18.2°, 750 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>ON. Ber. C 76.19, H 8.47, N 7.47.

Gef. » 76.08, » 8.62, » 7.60.

Der Körper war demnach durch Reduction unter Ammoniakabspaltung entstanden nach der Gleichung:



und war das erwartete 1-Isobutyl-phtalimidin, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  $\left\langle \begin{array}{l} CH.C_4H_9 \\ CO \end{array} \right\rangle NH$ .

## 1.4-Isobutyl-chlor-phtalazin.

Bromberg hat aus 1-Isobutylphtalazon durch Phosphoroxchlorid das 1.4-Isobutylchlorphtalazin<sup>2)</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  $\left\langle \begin{array}{l} C.C_4H_9 \\ \geq N_2 \\ CCl \end{array} \right\rangle$ , nur als Oel erhalten.

Beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung gewann ich es dagegen als körnige Krystallmasse, die aus Aether in durchsichtigen, doppelbrechenden Nadeln vom Schmp. 38° anschoß und in Säuren leicht löslich war.

0.1462 g Sbst.: 16.1 ccm N (15°, 750 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. N 12.70. Gef. N 12.62.

Das Platinsalz schmolz in Uebereinstimmung mit der Angabe von Bromberg bei 216°.

<sup>1)</sup> O. Bromberg, diese Berichte 29, 1440 [1896].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 1437 [1896].

1.4-Isobutyl-äthoxy-phtalazin,  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C(C_4H_9) \\ \diagdown C(OC_2H_5) \end{matrix} \gg N_2$ .

1.2 g 1.4-Isobutylchlorphtalazin wurden in 10 ccm Alkohol mit 0.2 g Natrium in 10 ccm Alkohol versetzt und eine Stunde lang gekocht. Alsdann brachte ich die Lösung zur Trockne und zog den Rückstand mit Aether aus. Die Lösung hinterliess ein helles, nach Hyacinthen duftendes Oel. Es löste sich leicht in allen Mineralsäuren. doch krystallisirte nur das Sulfat  $(C_{14}H_{18}N_2O)_2H_2SO_4$ , und zwar aus Alkohol, und schmolz bei 109°.

0.1821 g Sbst.: 0.4013 g  $CO_2$ , 0.1129 g  $H_2O$ . — 0.2460 g Sbst. ergaben nach der Methode von Carius 0.1019 g  $BaSO_4$ .

$C_{28}H_{38}N_4SO_6$ . Ber. C 60.22, H 6.81, S 5.73.

Gef. » 60.12, » 6.89, » 5.63.

1.4-Isobutyl-phenoxy-phtalazin,  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C(C_4H_9) \\ \diagdown C(OC_6H_5) \end{matrix} \gg N_2$ .

0.2 g Natrium werden in 3 g Phenol gelöst, alsdann 1 g 1.4-Isobutylchlorphtalazin eingetragen und eine Stunde lang auf 100° erhitzt. Aus der Lösung schied sich beim Uebersättigen mit Alkali ein Oel ab, das, mit Aether ausgezogen, nach einigen Tagen erstarrte und aus Weingeist umkrystallisirt wurde. Die Verbindung ist löslich in Salzsäure und giebt in dieser Lösung mit Platinchlorid und Kaliumbichromat schön krystallisirte Fällungen. Sie bildet weisse Nadeln, die bei 108° schmelzen.

0.1774 g Sbst.: 0.5046 g  $CO_2$ , 0.1055 g  $H_2O$ . — 0.1685 g Sbst.: 15.1 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{18}H_{18}N_2O$ . Ber. C 77.70, H 6.47, N 10.07.

Gef. » 77.58, » 6.61, » 10.19.

1.4-Isobutyl-jod-phtalazin,  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C(C_4H_9) \\ \diagdown CJ \end{matrix} \gg N_2$ .

1.4-Isobutylchlorphtalazin löst sich in der drei- bis vierfachen Menge Jodwasserstoffsäure ( $d = 1.70$ ); bei gelindem Erwärmen erstarrt die Lösung zu einer dunkelorange-farbenen Krystallmasse, die abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Die orangegelben, glitzernden, doppelbrechenden Nadeln schmolzen bei 127°.

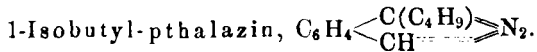
0.1792 g Sbst.: 9.9 ccm N (18°, 758 mm). — 0.1774 g Sbst.: 0.1892 g AgJ, 0.1023 g J.

$C_{12}H_{13}N_2J.HJ$ . Ber. N 6.36, J 57.73.

Gef. » 6.42, » 57.65.

Der Körper war demnach das Jodhydrat des 1.4-Isobutyl-jod-phtalazins und durch Austausch von Chlor gegen Jod entstanden.

Die freie Base konnte ich aus dem Jodhydrat nicht unzersetzt abscheiden.



5 g 1.4-Isobutylechlorphtalazin wurden mit 3 g rothem Phosphor und 20 ccm Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.70 in einem Kölbchen mit Steigrohr gekocht. Der Kolben füllte sich bald mit einer gelben Masse von Jodphtalazinjodhydrat (s. o.), die nach einiger Zeit grau wurde und nach etwa drei Stunden wieder gelöst war. Die Lösung wurde nun noch zwei Stunden gekocht und soweit mit heissem Wasser verdünnt, dass keine bleibende Trübung eintrat. Nach dem Abfiltriren des Phosphors und dem Einstellen in eine Kältemischung trübte sich das Filtrat durch Ausscheidung einer reichlichen Menge feiner, weisser Nadeln (A). Die Krystalle lösten sich in heissem Wasser; in der Lösung erzeugte Natronlauge eine Emulsion, welche ausgeäthert wurde. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein helles Oel, das mit Wasserdämpfern nicht übergeng und auch nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Bei der geringen Menge des erhaltenen Körpers war eine Reinigung durch Destillation nicht möglich. Das Oel löste sich leicht in allen Mineralsäuren; in der salzsauren Lösung erzeugte Platinchlorid ein gelbes, in kaltem Wasser und kaltem Alkohol schwer lösliches Platinsalz, welches, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bei 157° schmolz.

0.3011 g Sbst.: 0.4076 g CO<sub>2</sub>, 0.1092 g H<sub>2</sub>O. — 0.3279 g Sbst.: 19.6 ccm N (15°, 770 mm). — 0.1977 g Sbst.: 0.0492 g Pt.

C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. C 36.83, H 3.86, N 7.17, Pt 24.81.  
Gef. » 36.92, » 4.03, » 7.22, » 24.90.

Die analysirte Verbindung war demnach das Platindoppelsalz des 1-Isobutylphtalazins, (C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.

Das Jodhydrat der Base, welches bei ihrer Darstellung aus der jodwasserstoffsäuren Lösung ausfiel (A), liess sich aus Wasser oder Alkohol in bräunlichen Blättchen vom Zersetzungspunkt ca. 100° erhalten.

0.2530 g Sbst.: 0.0869 g Ag, 0.1103 g J.

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>J. Ber. J 40.44. Gef. J 40.37.

Das Goldsalz fiel ölig aus und erstarrte erst nach einiger Zeit. Es wurde dann aus Alkohol in gelben Nadelchen erhalten, schmolz bei 137° und zersetzte sich bei etwa 183°.

0.1546 g Sbst.: 0.0578 g Au.

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>. Ber. Au 37.45. Gef. Au 37.30.

Kaliumbichromat erzeugt in der salzsauren Lösung der Base einen rothen, schön krystallisirten Niederschlag des Bichromates.

0.1432 g Sbst.: 0.0368 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

(C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Ber. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 25.76. Gef. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 25.70.

Ferrocyankalium fällt aus der salzsaurer Lösung einen gelben voluminösen Niederschlag, der bei 300° noch nicht schmolz und sich bei höherer Temperatur zersetzte, ohne zu schmelzen.

0.2022 g Subst. (bei 100° getrocknet): 0.0271 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

(C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>4</sub>FeCy<sub>6</sub>. Ber. Fe 9.52. Gef. Fe 9.38.

Bei der Darstellung von 1-Isobutylphthalazin aus 1.4-Isobutylchlorphthalazin und Jodwasserstoffsäure treten als Nebenproducte Ammoniak, Isobutylphthalazon und Isobutyldihydroisindol<sup>1)</sup> auf; Letzteres wurde als Platinsalz charakterisirt, das bereits von Bromberg beschrieben worden ist.

### 681. Wilhelm Koenigs und Karl Bernhart: Ueber ein Tetrahydro-Aldehydcollidin.

[Vorl. Mitth. a. d. Labor. d. kgl. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 24. November 1905.)

Nachdem wir vor kurzem<sup>1)</sup> gelegentlich der Reduction des β-Aethyl-γ-methylpyridins mittels Natrium und Alkohol beobachtet hatten, dass sich neben dem als Hauptproduct entstehenden Hexahydroderivat nicht unbeträchtliche Mengen einer vierfach hydrirten Base gebildet hatten, haben wir jetzt das leichter zugängliche, stellungsisomere Aldehydcollidin (α-Methyl-β'-äthylpyridin) in derselben Weise und mit demselben Erfolg reducirt. Die Reduction dieser Base mittels Natrium und Alkohol ist schon von Dürkopf<sup>2)</sup> im Jahre 1888 ausgeführt worden.

Die von ihm erhaltene Hexahydrobase konnten dann Wolfenstein, Levy und Marcuse<sup>3)</sup> in zwei stereoisomere (*cis*- und *trans*-) Componenten spalten, welche sie als Copellidin und Isocopellidin bezeichneten. Jede dieser Componenten zerlegten sie dann mittelst Weinsäure in eine rechtsdrehende und eine linksdrehende Modification. Wir wiederholten die Reduction von Aldehydcollidin nach den Angaben von Dürkopf und Wolfenstein und konnten nun ausser dem als Hauptproduct auftretenden Copellidin und Isocopellidin die Bildung von 14—15 pCt. eines vierfach hydrirten Collidins nachweisen. Dasselbe wurde wiederum in das gut krystallisirte, farblose, brom-

<sup>1)</sup> Bromberg, loc. cit., S. 1441.

<sup>2)</sup> Koenigs und Bernhart, diese Berichte 38, 3042 [1905].

<sup>3)</sup> Dürkopf, Ann. d. Chem. 247, 90 [1888].

<sup>3)</sup> Wolfenstein und Levy, diese Berichte 28, 2270 [1895] und 29, 1959 [1896]; Wolfenstein und Marcuse, diese Berichte 34, 2429 [1901].