

WOLFGANG GRIEHL und JOACHIM HECHT

Umsetzungsprodukte der Phthalaldehydsäure, I

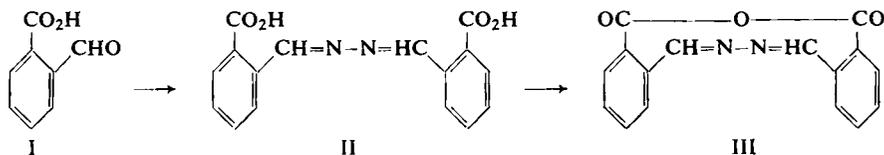
Zur Konstitutionsaufklärung des sogenannten Anhydrids
des 2.2'-Dicarboxy-benzaldazins *)

Aus dem Institut für Faserstoff-Forschung, Teltow-Seehof

(Eingegangen am 19. Mai 1958)

Die von S. GABRIEL und G. ESCHENBACH als Anhydrid des 2.2'-Dicarboxy-benzaldazins bezeichnete Verbindung ist in Wirklichkeit *N*-Phthalidyl-(3)-phthalazon. Sie wurde mit 60-proz. Ausbeute durch Erhitzen des 2.2'-Dicarboxy-benzaldazins in Eisessig dargestellt.

Die Umsetzung von Phthalaldehydsäure (I) mit Hydrazin führt zu dem gelben 2.2'-Dicarboxy-benzaldazin (II)^{1,2)}. S. GABRIEL und A. NEUMANN¹⁾ erwähnen bei der Beschreibung dieser Reaktion eine farblose Verbindung, die sie in geringen Mengen bei ihren Versuchen erhalten, aber nicht näher untersucht hatten. Erst S. GABRIEL und G. ESCHENBACH³⁾ bezeichnen sie als Anhydrid des 2.2'-Dicarboxy-benzaldazins (III), wobei sie als Begründung lediglich die analytischen Daten anführen. Diese lassen erkennen, daß eine gegenüber dem 2.2'-Dicarboxy-benzaldazin um 1 Mol. Wasser ärmere Verbindung vorliegt.



Wir erhielten dieses „Anhydrid“ in 60-proz. Ausbeute, als wir 2.2'-Dicarboxy-benzaldazin in Eisessig unter Rückfluß erhitzen. Aus dem Verhalten dieser Verbindung gegen Alkali und Säure mußten wir bald erkennen, daß es sich nicht um das Anhydrid von II handeln konnte. Einen ersten Hinweis für die tatsächliche Konstitution der farblosen Verbindung erhielten wir aus den Nebenprodukten, die bei unserer Darstellungsweise angefallen waren. Neben dem „Anhydrid“ konnten noch Phthalazon (IV) und Phthalaldehydsäure (I) isoliert werden; zunächst war also festzustellen, ob die beiden letztgenannten Verbindungen aus dem „Anhydrid“ entstehen oder ob umgekehrt dieses aus Phthalaldehydsäure und Phthalazon gebildet wird. Letztere mußten dann durch Hydrolyse von II entstanden sein. Gegen die erste Möglichkeit spricht die Beständigkeit des „Anhydrids“ gegenüber heißen Säuren. Da-

*) Auszug aus der Dissertat. J. HECHT, Univ. Greifswald 1957.

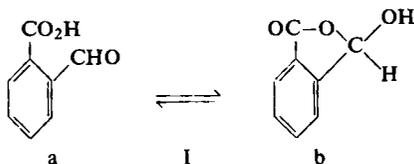
1) S. GABRIEL und A. NEUMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 523 [1893].

2) C. LIEBERMANN und A. BISTRZYCKI, Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 535 [1893].

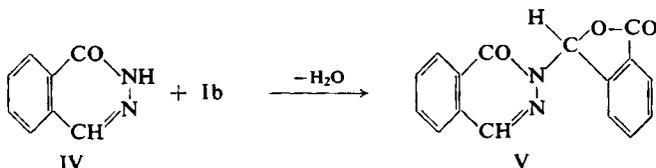
3) Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 3024 [1897].

gegen konnte dieses durch kurzes Erwärmen einer Lösung von Phthalazon und Phthalaldehydsäure im Mol.-Verhältnis 1:1 in Eisessig erhalten werden.

Phthalaldehydsäure (Ia) reagiert in saurer Lösung vorzugsweise in Form des mit ihr im Tautomeriegleichgewicht stehenden Hydroxylactons (Ib).

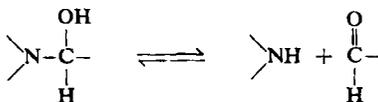


Mit Phthalazon könnte es unter Wasserabspaltung wie folgt reagiert haben:



Hiernach dürfte die farblose Verbindung als *N*-Phthalidyl-(3)-phthalazon (V) aufzufassen sein. Diese Annahme ließ sich erhärten, als es gelang, durch Zusammenschmelzen von Phthalaldehydsäure und Phthalazon im Mol.-Verhältnis 1:1 ebenfalls V darzustellen. Ähnlich große Reaktionsfähigkeit zeigt die Hydroxylgruppe des Hydroxylactons bei der Bildung von Di-phthalidyl-(3)-äther⁴⁾, der leicht unter Wasserabspaltung aus geschmolzener Phthalaldehydsäure bei 170° entsteht.

N-Phthalidyl-(3)-phthalazon ist gegen Säuren völlig beständig^{*)}, wird jedoch von Alkalien in Phthalaldehydsäure und Phthalazon gespalten. Dabei wird offenbar als erster Schritt der Lactonring des Phthalidylrestes aufgespalten unter Bildung einer Hydroxycarbonsäure. Ähnlich dem Cotarnin oder Hydrastinin dürfte hier ein Gleichgewicht zwischen der Hydroxy- und Aldehydform vorliegen.



Das überschüssige Alkali verschiebt dann durch Bildung des Natriumsalzes des Phthalazons das Gleichgewicht nach den beiden Spaltprodukten Phthalazon und Phthalaldehydsäure.

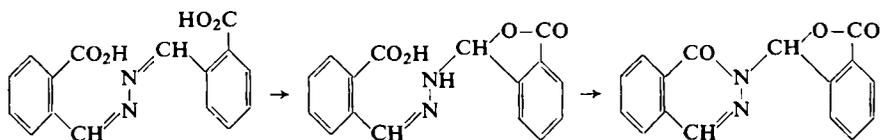
N-Phthalidyl-(3)-phthalazon entsteht aus 2,2'-Dicarboxy-benzaldazin nicht nur durch Kochen mit Eisessig, sondern ganz allgemein beim Erhitzen in wäßrigen Mineralsäuren. Dabei schlägt die Farbe des gelben unlöslichen 2,2'-Dicarboxy-benzaldazins fast augenblicklich in die des unlöslichen farblosen *N*-Phthalidyl-(3)-

*) Das Anhydrid des 2,2'-Dicarboxy-benzaldazins müßte säureempfindlich sein, da die Gruppierung $-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-$, wie das Verhalten anderer Aldazine⁵⁾ zeigt, durch Säuren leicht wieder in Aldehyd und Hydrazin aufgespalten wird.

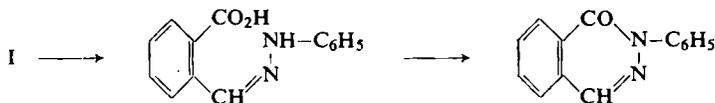
⁴⁾ C. GRAEBE und STABIL, Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 371, Anm.¹⁾ [1898].

⁵⁾ TH. CURTIUS, J. prakt. Chem. [2] 39, 44 [1899]; E. DAVIDS, Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 2309 [1896].

phthalazons um, ohne daß zwischendurch Lösung eintritt. Würde die Bildung des *N*-Phthalidyl-(3)-phthalazons bei dieser Reaktion ebenfalls über Phthalazon und Phthalaldehydsäure verlaufen, die beide durch Hydrolyse einer $>C=N$ -Gruppierung im 2.2'-Dicarboxy-benzaldazin entstanden sein könnten, so müßte die Verbindung auch durch Erhitzen äquimolekularer Mengen dieser Komponenten in verdünnten Säuren erhalten werden. Dies wurde aber nicht beobachtet. V muß in verdünnten Säuren auf eine andere Art gebildet werden. Naheliegender ist ein doppelter Ringschluß aus II im Sinne folgender Gleichung:



Die 2. Stufe entspricht der von S. RACINE⁶⁾ beobachteten Bildung von Phenylphthalazon aus Phthalaldehydsäure und Phenylhydrazin:



Beim Kochen des 2.2'-Dicarboxy-benzaldazins mit wäßrigen Säuren tritt ebenso wie bei Essigsäure als Nebenreaktion eine hydrolytische Spaltung in Phthalazon und Phthalaldehydsäure auf, die beide aus dem Filtrat des *N*-Phthalidyl-(3)-phthalazons isoliert werden konnten. Da dieses selbst gegen heiße Säuren beständig ist, müssen beide Spaltprodukte aus dem 2.2'-Dicarboxy-benzaldazin stammen.

Die Umwandlung des 2.2'-Dicarboxy-benzaldazins in das *N*-Phthalidyl-(3)-phthalazon ist nicht nur auf wäßrige Mineralsäuren beschränkt, sondern erfolgt auch in alkoholischen Mineralsäuren, so daß eine Veresterung des 2.2'-Dicarboxy-benzaldazins auf diesem Wege unmöglich ist.

Für die oben erwähnte Bildung des *N*-Phthalidyl-(3)-phthalazons aus 2.2'-Dicarboxy-benzaldazin in Eisessig sind beide angeführten Reaktionswege denkbar. Da jedoch aus Phthalazon und Phthalaldehydsäure in Eisessig nur geringe Ausbeuten erhalten wurden, dürfte auch hier hauptsächlich der bei verdünnten Säuren anzutreffende Reaktionsmechanismus vorherrschen.

2.2'-Dicarboxy-benzaldazin erfährt bei beginnendem Schmelzen eine Umwandlung unter Bildung würfelförmiger Kristalle, die dann bei 224–226° schmelzen. Der Misch-Schmelzpunkt mit *N*-Phthalidyl-(3)-phthalazon war ohne Depression. Diese Umwandlung am Schmelzpunkt läßt ebenfalls beide Wege offen. Wahrscheinlich wird auch hier der bei verdünnten Säuren anzutreffende Reaktionsmechanismus vorherrschen. Der Bildung über Phthalazon und Phthalaldehydsäure müßte eine thermische Spaltung des 2.2'-Dicarboxy-benzaldazins in beide Komponenten vorausgehen.

Mit dieser Konstitution als *N*-Phthalidyl-(3)-phthalazon lassen sich die Eigenschaften der Verbindung ohne Widersprüche erklären. Die Farblosigkeit der Substanz ist ohne weiteres verständlich, ebenso ihr Verhalten gegen Säuren und Alkalien.

⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. 239, 86 [1887].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

N-Phthalidyl-(3)-phthalazon (V)

a) Aus 2.2'-Dicarboxy-benzaldazin (II) in Eisessig: 50 g II wurden mit 250 ccm Eisessig 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Das gelbe Aldazin löste sich rasch zu einer farblosen Lösung. Beim Erkalten kristallisierte V als farblose Verbindung vom Schmp. 225–226° aus. Nach Umkristallisation aus Eisessig blieb der Schmp. konstant. Ausb. 30 g (63.9 % d. Th.).

$C_{16}H_{10}N_2O_3$ (278.3) Ber. C 69.05 H 3.62 N 10.07

Gef. C 69.05 H 3.49 N 9.93

Mol.-Gew. (ebullioskop. in Eisessig) 278, 281

Aus dem Filtrat von V wurde noch *Phthalazon* und *Phthalaldehydsäure* isoliert.

b) Aus *Phthalaldehydsäure* (I) und *Phthalazon* (IV) in Eisessig: 6 g IV und 6.51 g I wurden in 25 ccm Eisessig gelöst und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten fielen erst auf Zusatz von etwas Wasser 2 g (16.6 % d. Th.) V als farbloser Niederschlag aus, der, abgesaugt und getrocknet, bei 224–227° schmolz.

c) Aus *Phthalaldehydsäure* (I) und *Phthalazon* (IV) in der Schmelze: 0.493 g IV und 0.506 g I wurden in einem Reagenzglas 15 Min. auf 230° erwärmt. Am oberen Ende des Reagenzglases kondensierte sich Wasser. Nach dem Erkalten wurde der schwach bräunliche Schmelzkuchen mit Wasser aufgenommen und ausgekocht, wobei er sich in ein amorphes Pulver umwandelte. Es wurde abgesaugt und mit heißem Wasser nachgewaschen. Schmp. 224–226°. Ausb. 0.6 g (62.3 % d. Th.).

d) Aus 2.2'-Dicarboxy-benzaldazin (II) in verd. Salzsäure: 2 g II wurden mit 32 ccm 2.5-proz. Salzsäure 5 Min. unter Rückfluß gekocht. Während dieser Zeit wurde die Verbindung farblos, ohne dabei in Lösung zu gehen. Es wurde warm abgesaugt und mit heißem Wasser nachgewaschen. Schmp. 224–225°. Ausb. 0.85 g (45.4 % d. Th.).

Das Filtrat wurde stark gekühlt, wobei nach einiger Zeit *Phthalazon* (IV) vom Schmp. 183–185° (aus Äthanol) auskristallisierte.

Spaltung des N-Phthalidyl-(3)-phthalazons (V) durch Alkalien

a) Mittels Natriumcarbonatlösung: 2 g V wurden mit 20 ccm 20-proz. Natriumcarbonatlösung unter Rückfluß gekocht. Nach ca. 8 Stdn. war Lösung eingetreten. Während des Erkaltes kristallisierten 0.8 g (82.1 % d. Th.) *Phthalazon* (IV) aus.

b) Mittels Natronlauge: 2 g V wurden in 20 ccm 10-proz. Natronlauge 15 Min. unter Rückfluß gekocht, wobei sich die Verbindung rasch löste. Unter Kühlung wurde anschließend verd. Salzsäure zugegeben, wobei 1.0 g (98.1 % d. Th.) *Phthalazon* (IV) vom Schmp. 184° (aus Äthanol) ausfiel.