

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

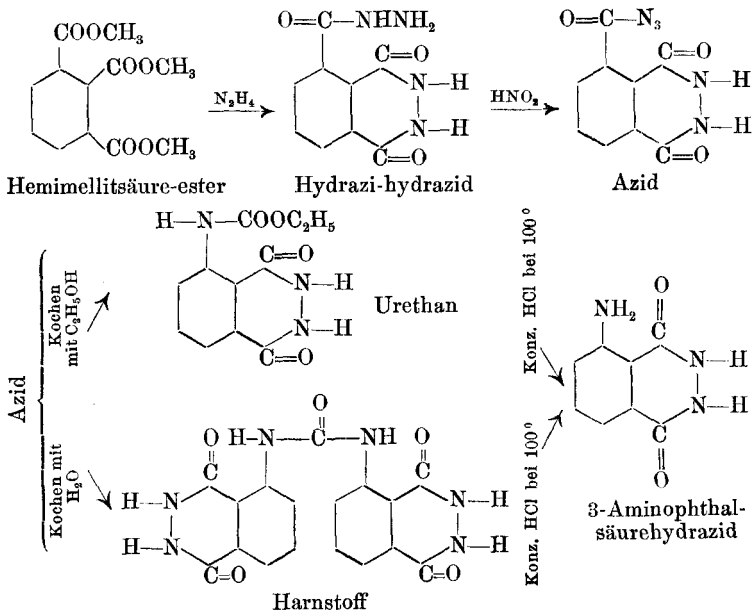
Über 3-Aminophthalsäure-hydrazid

Von Karl Gleu und Karl Pfannstiel¹⁾

(Eingegangen am 17. Juli 1936)

1. Frühere Untersuchungen

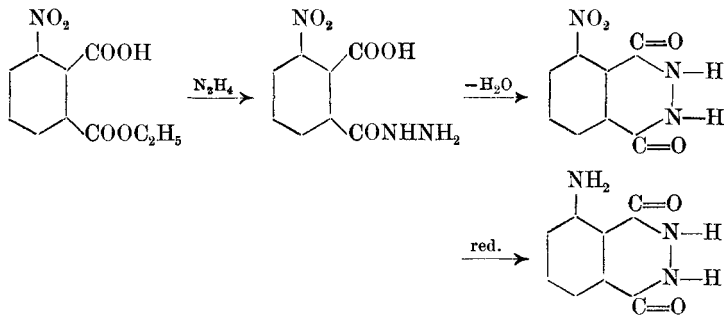
Das 3-Aminophthalsäure-hydrazid ist erstmalig beschrieben worden in der unter Leitung von Curtius ausgeführten Dissertation von Schmitz²⁾. Vom Hemimellitsäure-ester ausgehend wurde es durch nachstehende Reaktionsfolge erhalten:



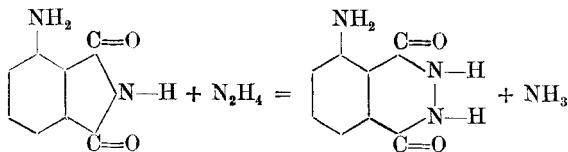
¹⁾ Vortrag auf der Tagung des Vereins deutscher Chemiker, Königsberg, Juli 1935, Ztschr. angew. Chem. 48, 479 (1935).

²⁾ A. J. Schmitz, Diss. Heidelberg 1902.

Später stellten Curtius und Semper¹⁾ das 3-Aminophthalsäurehydrazid dar durch Kochen von 3-Nitrophthalsäure-1-ester mit Hydrazinhydrat. Dabei entsteht primär das auch isolierte 3-Nitrophthalsäure-1-hydrazid, das bei der hohen Temperatur unter Wasserabspaltung in das cyclische 3-Nitrophthalsäurehydrazid übergeht und durch das überschüssige Hydrazin zum 3-Aminophthalsäurehydrazid reduziert wird.



In der Arbeit wird auch die starke blaue Fluorescenz des 3-Aminophthalsäurehydrazids in saurer Lösung, z. B. in Eisessig, hervorgehoben. Jedoch ist diesen ersten Autoren die interessanteste Eigenschaft dieser Substanz entgangen: Das 3-Aminophthalsäurehydrazid zeigt nämlich bei der Oxydation in alkalischer Lösung eine intensive blaue Chemiluminescenz, die zum ersten Male von Lommel im Forschungslaboratorium der I. G. Farbenindustrie zu Leverkusen durch Zufall beobachtet wurde. Zur Darstellung der Leuchtsubstanz wurde 3-Aminophthalimid mit wäßrigem Hydrazin unter Erwärmen umgesetzt:



Eine Veröffentlichung dieser schönen Chemi-Luminescenz erfolgte durch Lommel nicht, aber auf seine Anregung hin studierte Albrecht²⁾ im K. W.-I. zu Berlin-Dahlem die Er-

¹⁾ Th. Curtius u. A. Semper, Ber. 46, 1165, 1170 (1913).

²⁾ H. O. Albrecht, Ztschr. physik. Chem. 136, 321 (1928); Diss. Berlin 1928.

scheinung von physikalisch-chemischen Gesichtspunkten aus. Auf Grund dieser Untersuchungen schlug Albrecht einen bestimmten Reaktionsmechanismus zur Deutung der Lichtemission vor. Die von Albrecht angegebene Reaktionsfolge steht im Zusammenhang zur Theorie der katalytischen Lichterzeugung im Falle der Dimethyldiacridyliumsalze¹⁾.

Später wurde von Harvey²⁾ gezeigt, daß die Chemilumineszenz alkalischer Lösungen von 3-Aminophthalsäure-hydrazid auch auftritt bei der anodischen Oxydation oder durch aktivierten molekularen Sauerstoff (z. B. durch Metalle aktiviert). Man kann nach Harvey das Auftreten des Leuchtens geradezu als Kriterium für das Vorhandensein von aktivem Sauerstoff benutzen.

In neuester Zeit sind physikalisch-chemische Messungen, besonders hinsichtlich der Quantenausbeute bei der Chemilumineszenz des 3-Aminophthalsäure-hydrazids in Amerika von Harris und Parker³⁾ ausgeführt worden. Ein Jahr vorher wurde eine präparative Darstellungsmethode der als „Luminol“ bezeichneten Leuchtsubstanz veröffentlicht⁴⁾. Nach dieser Vorschrift gewinnt man durch Eindampfen der wäßrigen Lösung von 3-Nitrophthalsäure, Hydrazinsulfat und Natriumacetat zunächst 3-Nitrophthalsäurehydrazid, das durch Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung zum 3-Aminophthalsäurehydrazid reduziert wird. Die Isolierung der Leuchtsubstanz erfolgt durch das in überschüssiger Natronlauge schwer lösliche Mono-Natriumsalz.

In ihren Arbeiten über die Lichtabsorption von Derivaten des Phthalsäurehydrazids haben Radulescu und Alexa⁵⁾ auch beide Nitro- und beide Aminophthalsäure-hydrazide beschrieben. Leider ist uns gerade die den chemisch-präparativen

¹⁾ K. Gleu u. W. Petsch, Ztschr. angew. Chem. 48, 57 (1935).

²⁾ N. Harvey, Journ. of phys. Chem. 33, 1456 (1929); Chem. Zentralbl. 1929, II, 3107.

³⁾ L. Harris u. A. S. Parker, Journ. Amer. chem. Soc. 57, 1939 (1935).

⁴⁾ E. H. Hundress, L. N. Stanley u. A. S. Parker, Journ. Amer. Chem. Soc. 56, 241 (1934).

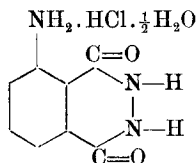
⁵⁾ D. Radulescu u. V. Alexa, Ztschr. physik. Chem. B 8, 393 (1930); Bull. Soc. chim. Romania 12, 140 (1930); Chem. Zentralbl. 1931, II, 59.

Teil enthaltende Abhandlung im Original nicht zugänglich gewesen, so daß sie ohne Berücksichtigung bleiben mußte.

2. Die weiße und die gelbe Form des 3-Aminophthalsäure-hydrazids

Das 3-Aminophthalsäure-hydrazid existiert in zwei isomeren Formen, die wegen ihrer Farbe als Weiß- und Gelb-hydrazid bezeichnet werden sollen. Von den beiden Isomeren stellt das Weißhydrazid unter allen Bedingungen die stabile Form dar. Dementsprechend bildet sich das Gelbhydrazid unter milden Reaktionsbedingungen und kann leicht in das Weißhydrazid umgelagert werden, während der umgekehrte Prozeß nie beobachtet wurde.

Die bisherigen Angaben über das 3-Aminophthalsäure-hydrazid zeigen, daß im wesentlichen die weiße Form vorgelegen hat. Dieses Weißhydrazid ist selbst in kochendem Wasser so gut wie unlöslich, dagegen wird es sowohl durch Säuren wie durch Alkalien farblos gelöst. Die schwachsauren Lösungen fluorescieren blau, während die alkalischen Lösungen keine Fluorescenz zeigen. Aus der Lösung in konz. Salzsäure krystallisiert das noch nicht beschriebene Chlorhydrat



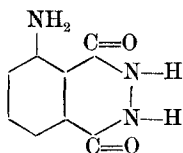
in farblosen lockeren Nadeln aus, die denselben Schmelzpunkt von 328° besitzen wie das freie Hydrazid¹⁾. Über dieses gut-krystallisierende Chlorhydrat kann das 3-Aminophthalsäure-hydrazid mit Vorteil gereinigt werden. Wasser und Salzsäure werden bei 130° innerhalb 12 Stunden quantitativ abgespalten, und es bleibt das freie Aminophthalsäure-hydrazid als farblose Substanz zurück, die in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist und schlecht krystallisiert. Das freie Weißhydrazid verfärbt sich allmählich beim längeren

¹⁾ Die Angabe von Schmitz (Diss. Heidelberg 1902, S. 41), daß aus sauren Lösungen immer nur das säurefreie Hydrazid auskrystallisiert, beruht auf einem Irrtum.

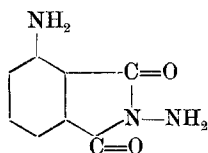
Aufbewahren am Licht, während das Chlorhydrat völlig unzer-
setzt bleibt. Es empfiehlt sich deshalb, die Leuchtsubstanz
in Form des Chlorhydrats zu verwenden.

Das Gelbhydrazid ist im Gegensatz zum Weißhydrazid
in heißem Wasser ziemlich löslich (etwa 1 g auf 300 ccm) und
krystallisiert daraus in schönen gelben Nadeln, die dem 3-Amino-
phthalimid zum Verwechseln ähnlich sind. Auch in den Lös-
lichkeitseigenschaften und im Schmelzpunkt besteht große Ähn-
lichkeit mit dem 3-Aminophthalimid. Zum Unterschied von
3-Aminophthalimid¹⁾ und auch im Gegensatz zum Weißhydrazid
fluoresciert aber das Gelbhydrazid nicht.

Die Isomerie des 3-Aminophthalsäure-hydrazids kann formel-
mäßig in folgender Weise zum Ausdruck gebracht werden:



Weißhydrazid



Gelbhydrazid

Mit dieser dem Gelbhydrazid zuerteilten Konstitution steht
die Tatsache in Einklang, daß das Gelbhydrazid keine sauren
Eigenschaften besitzt. Es löst sich z. B. nicht in kalter Soda-
lösung im Gegensatz zum Weißhydrazid.

Das Gelbhydrazid besitzt keinen definierten Schmelzpunkt.
Beim schnellen Erhitzen schmilzt es bei 250—251° zusammen,
um gleich darauf wieder fest zu werden und dann erst viel
höher zu schmelzen. Erhitzt man langsam, so beobachtet man
einen Schmelzpunkt von etwa 257°²⁾. Die Unterschiede im
Schmelzpunkt des Gelbhydrazids beruhen auf der teilweisen
Umwandlung der Substanz in die stabile und viel höher
schmelzende Form des Weißhydrazids. Glatter und einfacher
kann man diese Umwandlung erzielen durch Aufkochen mit

¹⁾ Wegen Fluorescenz des 3-Aminophthalimids vgl. H. Kauffmann
u. A. Beißwenger, Ber. 36, 2496 (1903).

²⁾ Schmelzpunkt des 3-Aminophthalimids: Schmp. 256—257° nach
H. Kauffmann u. A. Beißwenger, Ber. 36, 2496 (1903); Schmp. 266
bis 267° (korr.) nach M. T. Bogert u. F. L. Jouard, Journ. Amer.
chem. Soc. 31, 488 (1909); Schmp. 259° nach unseren eigenen Beobach-
tungen.

konz. Salzsäure. Das Gelbhydrazid löst sich dabei farblos auf und kristallisiert in Form des Chlorhydrates des Weißhydrazids aus.

Für das Chemilumineszenz-Problem des 3-Aminophthalsäurehydrazids ist besonders die Tatsache von Interesse, daß die gelbe Form bei der Oxydation in alkalischer Lösung nicht leuchtet. Es ist also nur das Weißhydrazid, dem die Chemilumineszenz zukommt. Man wird kaum fehlgehen, einen ursächlichen Zusammenhang anzunehmen zwischen Fluoreszenz und Chemilumineszenz: Das nichtfluoreszierende Gelbhydrazid leuchtet auch nicht, während das fluoreszenzfähige Weißhydrazid die Chemilumineszenzerscheinung liefert.

Die isomere gelbe Form des 3-Aminophthalsäurehydrazids ist schon vor unseren Untersuchungen bekannt gewesen. Einer freundlichen privaten Mitteilung von Herrn Dr. O. Bayer-Leverkusen zufolge hat schon vor längerer Zeit Herr Dr. Rast im Forschungslaboratorium der I. G. Farbenindustrie zu Leverkusen die Substanz erhalten bei der gemäßigten Einwirkung von wäßrigem Hydrazin auf 3-Aminophthalimid bei Temperaturen unter 75°. Bei Anwendung höherer Temperaturen entsteht praktisch ausschließlich das Weißhydrazid.

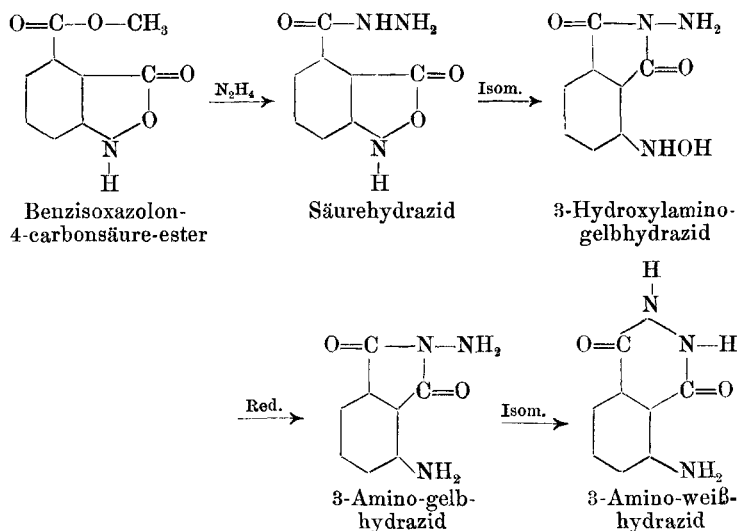
Wir gingen bei unseren Untersuchungen zur Darstellung des 3-Aminophthalsäurehydrazids aus von der in der vorangehenden Arbeit beschriebenen Benzisoxazolon-4-carbonsäure¹⁾. Zur Gewinnung des Gelbhydrazids eignet sich besonders der Methylester, der mit starkem wäßrigem Hydrazin im Überschuß kurz aufgekocht wird. Nach Verdünnen mit Wasser und Erkaltenlassen scheiden sich gelbe Krystallnadeln ab, die aus Wasser umkrystallisiert, das reine Gelbhydrazid darstellen. Eine quantitative Ausbeute an Gelbhydrazid ist nicht zu erreichen, da immer ein Teil in Weißhydrazid übergeht. Auch aus der freien Benzisoxazolon-4-carbonsäure kann man unter bestimmten eng begrenzten Bedingungen mit Hydrazin das Gelbhydrazid erhalten.

Wenn man die Benzisoxazolon-4-carbonsäure bzw. ihren Ester länger mit Hydrazin erhitzt, oder das durch verdünnte Säure gefällte Reaktionsprodukt mit kochender konz. Salzsäure

¹⁾ K. Gleu u. K. Pfannstiel, dies. Journ. 146, 129 (1936).

behandelt, so entsteht das reine Weißhydrazid, das auf diese Weise in guter Ausbeute leicht zugänglich ist.

Die Reaktion zwischen Hydrazin und Benzisoxazolon-4-carbonsäure-ester verläuft wahrscheinlich über folgende Stufen:



Das intermediär entstehende 3-Hydroxylamino-phthalsäure-hydrazid konnte bisher nicht gefaßt werden, so daß diese Stufe hypothetisch bleibt. Dagegen gelang es im Falle des N-Methyl-benzisoxazolon-4-carbonsäure-esters, das erste Reaktionsprodukt in Gestalt des Säurehydrazids zu isolieren. Bei der Reaktion der N-methylierten Verbindung mit Hydrazin wurde aber die vorletzte Stufe (das Gelbhydrazid) nicht erhalten, sondern nur das stabile Endprodukt.

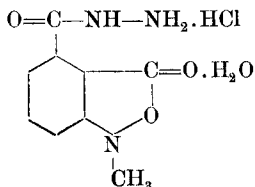
Das angegebene Verfahren zur Darstellung der Leuchtsubstanz, das auf dem Umsatz von Benzisoxazolon-4-carbonsäure mit überschüssigem wäßrigem Hydrazin beruht, stellt nach unseren Erfahrungen den besten Weg dar, um zu einem reinen Produkt zu kommen. Aus den bisherigen Angaben über die Farbe der Substanz, den Schmelzpunkt und die Färbungen bei der Oxydation geht hervor, daß ein reines Produkt nicht vorlag. Dabei ist die Reindarstellung zur effektvollen Demonstration der Leuchtreaktion von großer Wichtigkeit. Schon geringfügige Verunreinigungen rufen bei der Oxydation in

alkalischer Lösung eine tiefe Braunfärbung hervor, die bewirkt, daß das anfangs rein blaue Leuchten mißfarbig grünlich wird. Das reine Weißhydrazid bleibt bei alkalischer Oxydation völlig farblos, und das emittierte Licht behält vom Anfang bis zum Ende den schönen rein blauen Farbton.

3. Methylierte und phenylierte 3-Aminophthalsäurehydrazide

In der vorangehenden Mitteilung ist die N-Methyl-benzisoxazon-4-carbonsäure beschrieben worden. Es lag nahe, zu versuchen, aus dieser Säure oder aus ihrem Ester durch Einwirkung von Hydrazin zu dem 3-[Methylamino]-phthalsäurehydrazid zu gelangen, entsprechend der Bildung von 3-Aminophthalsäurehydrazid aus der nichtmethylierten Säure und Hydrazin. Tatsächlich verläuft die Reaktion in beiden Fällen prinzipiell gleich, aber graduell zeigt sich ein ganz erheblicher Unterschied.

Bei der Einwirkung von Hydrazin auf N-Methylbenzisoxazon-4-carbonsäure oder deren Ester bleibt die Reaktion zunächst bei der Bildung des Säurehydrazids stehen. Das N-Methyl-benzisoxazon-4-carbonsäurehydrazid krystallisiert beim Erkalten in langen farblosen verfilzten Nadeln aus, die in Wasser leicht löslich sind und bei 173° unter Zersetzung schmelzen. Auch in 2 n-HCl gehen die Nadeln zunächst leicht in Lösung, kurz darauf krystallisieren große perlmutterglänzende Blättchen von gelber Farbe aus, die sich oberhalb 200° ohne definierten Schmelzpunkt zersetzen. Diese gelben Blättchen stellen ein Chlorhydrat-hydrat des N-Methylbenzisoxazon-4-carbonsäurehydrazids dar von der Formel



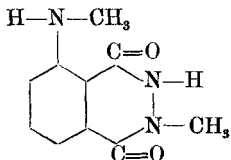
Das eine Molekül Krystallwasser wird in einer Stunde bei 100° praktisch quantitativ abgegeben. Beim längeren Erhitzen auf 100° erfolgt langsam ein weiterer Gewichtsverlust, wobei die Substanz allmählich auch Salzsäure verliert.

Kocht man dagegen Benzisoxazol-4-carbonsäure oder ihren Ester längere Zeit mit Hydrazinhydrat, so entsteht das 3-[Methylamino]-phthalsäurehydrazid, das zum Teil beim Erkalten in kleinen farblosen Prismen auskrystallisiert. Der Rest wird aus der Mutterlauge mit Kohlendioxyd ausgefällt. Der Körper ist auch in siedendem Wasser recht schwer löslich, immerhin reicht die Löslichkeit zum Umkrystallisieren aus. Beim Erkalten der heißen wäßrigen Lösung erscheint das 3-[Methylamino]-phthalsäurehydrazid in farblosen einheitlichen rechteckigen kleinen Prismen, die unscharf zwischen 310 und 325° unter Zersetzung schmelzen.

In Säuren und Alkalien ist die Substanz gut löslich analog dem weißen 3-Aminophthalsäure-hydrazid. Ein auffallender Unterschied zeigt sich aber in der Fluorescenz dieser Lösungen. Das 3-Methylamino-phthalsäurehydrazid verhält sich gerade umgekehrt wie die nicht methylierte Verbindung. Die sauren Lösungen des Methylderivates fluoescenzieren nicht, dagegen besitzen die alkalischen Lösungen eine schön blaue Fluorescenz, während das nicht methylierte 3-Aminophthalsäure-hydrazid in saurer Lösung fluoesciert und nicht bei alkalischer Reaktion.

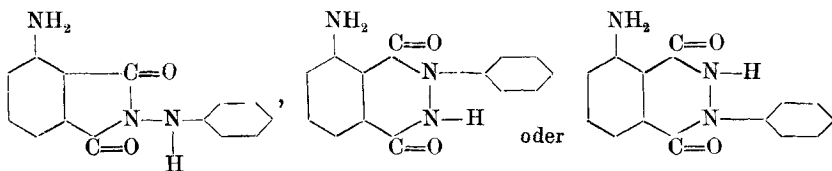
Ähnlich wie das 3-Aminophthalsäure-hydrazid leuchtet dieses Methylderivat bei der Oxydation in alkalischer Lösung. Das Leuchten ist etwa ebenso stark wie bei der nicht methylierten Verbindung, der Farbton wirkt aber nicht so schön blau wie im Falle des Grundkörpers, so daß für Demonstrationszwecke die Verwendung des methylierten Produktes keinen Vorteil bietet.

Ein anderes Methylierungsprodukt erhält man bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf 3-Aminophthalsäure-hydrazid in sodaalkalischer Lösung. Dabei fällt ein nicht mehr sauer reagierender Körper aus, der sich aus wäßriger Essigsäure 1:3 gut umkrystallisieren läßt und bei 230° schmilzt. Der Analyse nach handelt es sich um ein dimethyliertes Aminophthalsäurehydrazid, dem wahrscheinlich die Konstitution



zukommt. In Eisessig ist dieses Dimethylderivat leicht löslich; die Lösungen zeigen blaue Fluoreszenz, während die mineral-sauren Lösungen nicht fluorescieren. Alkalien nehmen selbst in der Hitze wenig auf, die alkalischen Lösungen fluorescieren blau. Bei der Oxydation in alkalischer Lösung tritt keine Spur von Chemilumineszenz auf. Zum Zustandekommen des Leuchtens ist es also offenbar erforderlich, daß der Azinring unsubstituiert vorliegt.

Wenn man Benzisoxazolone-4-carbonsäure-methylesterhydrat mit Phenylhydrazin kurze Zeit kocht, so krystallisiert nach dem Verdünnen mit Wasser eine Substanz aus, die aus Eisessig-Wasser schöne flache gelbe Krystalle liefert vom Schmp. 222°. Die Analyse zeigt, daß das erwartete 3-Aminophthalsäure-phenylhydrazid vorliegt, dessen Konstitution durch folgende Formeln ausgedrückt werden kann:



Die Substanz fluoresciert nicht und ist in Alkalien kaum löslich, leicht löslich dagegen beim Erwärmen in konz. Salzsäure. Bei alkalischer Oxydation tritt kein Leuchten auf. Das Monoacetylderivat des 3-Aminophthalsäure-phenylhydrazids bildet schwach gelbliche Nadeln aus Wasser oder verdünnter Essigsäure und schmilzt bei 178°.

Von Bogert und Jouard¹⁾ ist bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf 3-Aminophthalimid ein 3-Aminophthalsäure-Phenylhydrazid vom Schmp. 285° erhalten worden, das in gelben Schuppen aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid konnten die Autoren daraus eine isomere Verbindung gewinnen, die aus Alkohol in gelben Nadeln erscheint vom Schmp. 223—224° (korr.). So weit aus den kurzen Angaben von Bogert und Jouard zu ersehen ist, ist die letztere Verbindung wahrscheinlich mit unserem Produkt vom Schmp. 222° identisch.

¹⁾ M. T. Bogert u. F. L. Jouard, Journ. Amer. chem. Soc. **31**, 489 (1909).

Ein an der Aminogruppe phenyliertes 3-Aminophthalsäure-hydrazid haben wir bisher nicht dargestellt.

4. Die Anregung des Leuchtens durch Wasserstoff-superoxyd und Hämin als Katalysator

Die Chemiluminescenz des 3-Aminophthalsäure-hydrazids tritt nach Lommel in alkalischer Lösung auf durch Zusatz von starken Oxydationsmitteln wie Hypochlorit oder Ferricyanid. Aber schon Albrecht¹⁾ hat beobachtet, daß das Leuchten verstärkt werden kann, wenn man gleichzeitig Wasserstoffsuperoxyd und Stoffe wie Hypochlorit oder Ferricyanid einwirken läßt. Mit Wasserstoffsuperoxyd allein erfolgt kein Leuchten, dagegen wird nach Albrecht die Chemiluminescenz durch Wasserstoffsuperoxyd hervorgerufen, wenn Braunstein, kolloidales Platin oder Blut zugegen sind, die das Wasserstoffsuperoxyd katalytisch zersetzen.

Wir haben nun festgestellt, daß das krystallisierte Hämin als Katalysator das Wasserstoffsuperoxyd besonders stark zu aktivieren vermag, so daß ein helles langandauerndes Leuchten auftritt. Das krystallisierte Hämin ist für diesen Zweck weitaus wirksamer als Blut.

Um die Chemiluminescenz nach dieser Reaktion vorzuführen, löst man in einem großen Kolben wenig 3-Aminophthalsäurehydrazid-chlorhydrat in wäßriger Sodalösung und versetzt mit verdünntem Wasserstoffsuperoxyd. Die Lösung bleibt dabei dunkel. Nun gibt man einige Häminkrystalle hinein, worauf die Lösung an den Einfallstellen aufblitzt. Beim Umschwenken erstrahlt der ganze Kolben in hellem blauen Licht, das minutenlang anhält. Wenn das Leuchten nachläßt, setzt man wieder eine Spur Hämin zu, worauf die Lichterscheinung in derselben Stärke wieder einsetzt. Das Spiel kann man häufig wiederholen, gegebenenfalls unter nochmaligem Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd. Das Leuchten ist auf diese Weise viel anhaltender als bei der Oxydation durch Hypochlorit bzw. durch Ferricyanid.

Eine ähnliche katalytische Verstärkung einer durch Wasserstoffsuperoxyd hervorgerufenen Chemiluminescenz ist bei den

¹⁾ H. O. Albrecht, Ztschr. physik. Chem. **136**, 324 (1928).

Dimethyldiacridyliumsalzen beobachtet worden. In diesem Falle ist Osmiumtetroxyd¹⁾ von besonders starker katalytischer Wirksamkeit. Nachträgliche Versuche mit Hämin zeigten, daß dadurch das Leuchten der Dimethyldiacridyliumsalze nur unerheblich verstärkt wird, auf jeden Fall nicht annähernd so wie durch Osmiumtetroxyd. Daraus folgt, daß Osmiumtetroxyd das Wasserstoffsperoxyd stärker aktiviert als Hämin. In Einklang hiermit ist auch die katalytische Wirkung des Osmiumtetroxyds auf alkalische Wasserstoffsperoxydlösungen weitaus stärker als die des Hämins, denn meistens laufen die peroxydatischen Wirkungen einer Substanz mit den katalytischen parallel.

Man könnte deshalb geneigt sein, zu glauben, daß Osmiumtetroxyd auch für die Leuchterregung des alkalischen Gemisches aus 3-Aminophthalsäure-hydrazid und Wasserstoffsperoxyd noch weit wirksamer wäre als Hämin. Aber genau das Gegenteil ist der Fall. Osmiumtetroxyd ruft in diesem Falle zwar ein Leuchten hervor, aber nicht annähernd so stark und so schön wie das Hämin. Dieses Beispiel zeigt besonders augenfällig, daß die peroxydatische Wirkung bei starker katalytischer Wirksamkeit (Osmiumtetroxyd) nur gering sein kann, während umgekehrt bei einer nur schwach katalytisch wirkenden Substanz (Hämin) durchaus die Möglichkeit besteht, starke peroxydatische Wirkungen zu verursachen.

Das 3-Aminophthalsäure-hydrazid besitzt in bezug auf die Erregung des Leuchtens eine auffallende Analogie zum Lophin²⁾, dessen Chemiluminescenz seit langem bekannt ist. Das Lophin leuchtet auch nur in alkalischer Lösung, und zwar besonders stark beim Zusatz von Hypochlorit oder Hypobromit. Wasserstoffsperoxyd allein ruft kein Leuchten hervor, aber nach Ville und Devrien³⁾ wirkt auch in diesem Falle Hämin stark peroxydatisch und bringt das alkalische Gemisch aus Wasserstoffsperoxyd und Lophin zum Leuchten. Unsere Reaktion besitzt also in diesen viel älteren Beobachtungen ein genaues Gegenstück.

¹⁾ K. Gleu u. W. Petsch, Ztschr. angew. Chem. 48, 57 (1935).

²⁾ Zum Leuchten des Lophins (2,4,5-Triphenyl-imidazol) vgl. M. Trautz, Ztschr. physik. Chem. 53, 67 (1905).

³⁾ J. Ville u. E. Devrien, Compt. rend. 156, 2021 (1913).

5. Zusammenstellung der beschriebenen Substanzen

1. 3-Aminophthalsäure-gelbhydrazid:

$C_8H_7O_2N_3$ (177)	Ber. C 54,24	H 3,95	N 23,73
	Gef. „ 54,55	„ 3,93	„ 23,93

Gelbe Nadeln aus Wasser mit nicht genau definiertem Schmelzpunkt. Bei schnellem Erhitzen Schmp. 250—251°, bei langsamem Erhitzen Schmp. 257°. Bei weiterem Erhitzen wird die Substanz wieder fest unter Umwandlung in die isomere Form und zeigt dann den Schmelzpunkt des Weißhydrazids von 328°. Das Gelbhydrazid gibt in Lösung weder Fluorescenz noch Chemiluminescenz.

2. 3-Aminophthalsäure-weißhydrazid-chlorhydrat-hydrat:

$C_8H_7O_2N_3 \cdot HCl \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (222,5)					
Ber. C 43,15	H 4,04	N 18,89	Cl 15,95	Kristall $H_2O + HCl$	20,45
Gef. „ 43,27	„ 4,06	„ 19,07	„ 15,86	„	20,39

Aus konz. Salzsäure weiße lockere Nadeln. Schmp. 328° wie das freie Weißhydrazid. In saurer Lösung blaue Fluorescenz (auch in Eisessig), dagegen ohne Fluorescenz in alkalischer Lösung. Leuchtet bei der Oxydation in alkalischer Lösung intensiv blau am besten mit Wasserstoffsuperoxyd und Hämin als Katalysator.

3. N-Methyl-benzisoxazol-4-carbonsäure-hydrazid-chlorhydrat-hydrat:

$C_9H_9O_3N_3 \cdot HCl \cdot H_2O$ (261,5)					
Ber. C 41,31	H 4,59	N 16,06	Cl 13,56	Kristall- H_2O	6,88
Gef. „ 41,28	„ 4,67	„ 15,96	„ 13,52	„	6,58

Aus 2n-HCl gelbe perlmutterglänzende Blättchen ohne definierten Schmelzpunkt. Oberhalb 200° Zersetzung. Leicht löslich in Wasser.

4. 3-[Methylamino]-phthalsäurehydrazid:

$C_9H_9O_2N_3$ (191)	Ber. C 56,54	H 4,71	N 21,99
	Gef. „ 56,49	„ 4,75	„ 22,14

Kleine farblose Prismen aus Wasser, worin die Substanz auch in der Hitze schwer löslich ist. Schmelzpunkt unscharf von 310 bis 325° u. Zers. Die alkalische Lösung fluoresciert blau, in Säuren keine Fluorescenz. Die Substanz zeigt eine weißlich blaue Chemiluminescenz analog der nichtmethylierten Verbindung.

5. 3-[Methylamino]-phtalsäure-methylhydrazid:

$C_{10}H_{11}O_2N_3$ (205)	Ber. C 58,54	H 5,37	N 20,49
	Gef. „ 58,58	„ 5,43	„ 20,76

Entsteht durch Methylieren von 3-Aminophthalsäure-weißhydrazid in sodaalkalischer Lösung mit Dimethylsulfat. Schmp. 230°. In Alkalien und Wasser schwer löslich. Alkalische Lösung und Lösung in Eisessig zeigen blaue Fluorescenz, dagegen keine Fluorescenz mit Mineralsäuren. Keine Chemiluminescenz bei alkalischer Oxydation.

6. 3-Aminophthalsäure-phenylhydrazid:

$C_{14}H_{11}O_2N_3$ (253)	Ber. N 16,60	Gef. N 16,80
----------------------------	--------------	--------------

Aus Benzisoxazol-4-carbonsäure-ester und Phenylhydrazin. Schön gelbe flache Krystalle, die bei 222° schmelzen und weder Fluorescenz noch Chemiluminescenz zeigen.

7. Monoacetyl-Verbindung des 3-Aminophthalsäure-phenylhydrazids:

$C_{16}H_{13}O_3N_3$ (295)	Ber. N 14,24	Gef. N 14,22
----------------------------	--------------	--------------

Schwach gelbliche Nadeln aus Wasser. Schmp. 178°.