

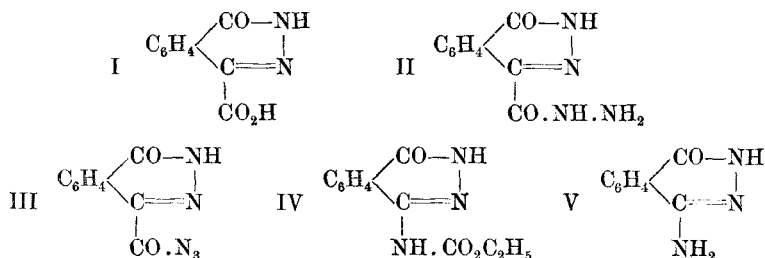
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln

## Über C-Amino-phthalazon und N-Amino-phthalimidin

Von August Darapsky und Paul Heinrichs†<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 28. August 1936)

Wir haben zunächst die Phthalazon-carbonsäure<sup>2)</sup>(I) nach der Curtiusschen Reaktion über das Hydrazid (II), Azid (III) und Urethan (IV) zu dem um ein Kohlenstoffatom ärmeren C-Amino-phthalazon (V) abgebaut:

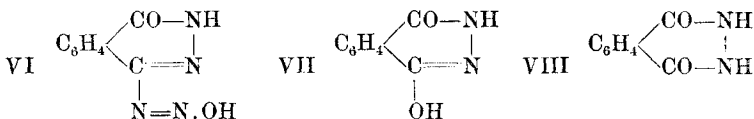


Das Hydrazid, Azid, Urethan und Amin sind sämtlich gut kristallisierende, hoch schmelzende Verbindungen. Das Amin besitzt nur schwach basischen Charakter; so liefert das salzsaure Salz schon beim Umkrystallisieren aus Wasser infolge

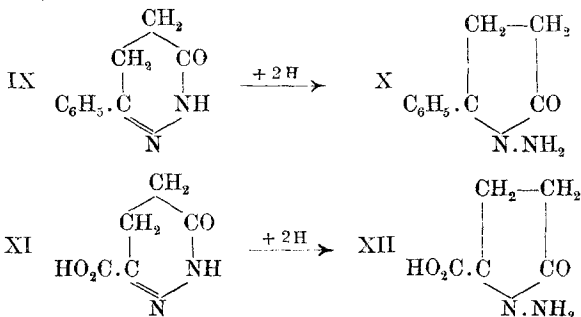
<sup>1)</sup> Herr Paul Heinrichs wurde leider kurz vor Abschluß der Arbeit im blühenden Alter von 26 Jahren am 9. Dezember 1929 nach kurzer, schwerer Krankheit aus dieser Zeitlichkeit abberufen. Herr Gustav Radeke, ein Studienfreund des Verstorbenen, hat dann auf meine Bitte die noch vorhandenen Lücken ausgefüllt, und endlich hat auch mein Assistent, Herr Dr. Heinrich Berger, noch einige ergänzende Versuche vorgenommen. Beiden Herren sage ich auch an dieser Stelle für ihre wertvolle Hilfe meinen besten Dank. Darapsky.

<sup>2)</sup> v. Rothenburg, dies. Journ. (2) 51, 150 (1895); Fränkel, Ber. 33, 2808 (1900).

Hydrolyse die freie Base. Durch salpetrige Säure wird C-Amino-phthalazon (V) wohl unter Zwischenbildung eines unbeständigen Diazokörpers (VI) und unter Stickstoffentwicklung und spontaner Umlagerung des zunächst entstehenden Phenols (VII) in das bekannte Phthal-hydrazid<sup>1)</sup> (VIII) übergeführt:



Phthalazon-carbonsäure und das daraus beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlendioxyd entstehende Phthalazon<sup>2)</sup> selbst enthalten einen mit einem Benzolkern kondensierten Pyridazonring. Nun erhielt der eine von uns in Gemeinschaft mit Herrn van der Beck<sup>3)</sup> aus 3-Phenyl-pyridazinon (IX) bei der Reduktion mit Natriumamalgam unter gleichzeitiger Ringverengung N-Amino- $\alpha'$ -phenyl- $\alpha$ -pyrrolidon (X) und gemeinsam mit Herrn Philipp<sup>4)</sup> aus Pyridazinon-3-carbonsäure (XI) bei der Hydrierung in analoger Weise N-Amino- $\alpha$ -pyrrolidon- $\alpha'$ -carbonsäure (XII):



Die Reduktion des Phthalazons haben bereits Gabriel und Neumann<sup>5)</sup> näher untersucht und dabei gefunden, daß Phthalazon, in rauchender Salzsäure gelöst, mit Zink-

<sup>1)</sup> Foesterling, dies Journ. (2) 51, 371 (1895).

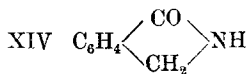
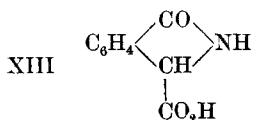
<sup>2)</sup> v. Rothenburg, dies Journ. (2) 51, 150 (1895).

<sup>3)</sup> Dies. Journ. (2) 116, 130 (1927).

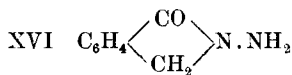
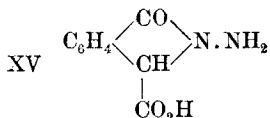
<sup>4)</sup> Ebenda, S. 134.

<sup>5)</sup> Ber. 26, 524 (1893).

schnitzeln unter Ringverengerung, aber unter gleichzeitigem Austritt des einen Stickstoffatoms in Form von Ammoniak in das bekannte Phthalimidin<sup>1)</sup> übergeht. Wir erhielten analog aus Phthalazon-carbonsäure in salzsaurer Lösung die bisher noch nicht beschriebene Phthalimidin-carbonsäure (XIII), die beim Erhitzen Kohlendioxyd abgab und in Phthalimidin (XIV) selbst überging.



Dagegen gelang es uns, unter anderen Bedingungen, in alkalischer Lösung mittels Zinkstaub, sowohl Phthalazon-carbonsäure als auch Phthalazon selbst ohne Stickstoffabspaltung in gleichem Sinne, wie 3-Phenyl-pyridazinon (IX) und Pyridazinon-3-carbonsäure (XI), zu N-Amino-phthalimidin-carbonsäure (XV) bzw. N-Amino-phthalimidin (XVI) zu reduzieren.



Vorstehende N-Aminoverbindungen wurden dabei in Form ihrer Kondensationsprodukte mit Benzaldehyd abgeschieden. Benzal-N-amino-phthalimidin-carbonsäure ging beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlendioxyd in die Benzalverbindung des N-Amino-phthalimidins über und lieferte schon beim einfachen Destillieren mit Wasserdampf infolge Hydrolyse die freie Säure (XV).

Wir haben endlich zahlreiche Versuche angestellt, Phthalazon-carbonsäure so zu hydrieren, daß der sechsgliedrige Pyridazinring dabei erhalten bleibt. Alle unsere Bemühungen aber, an die Säure katalytisch in Gegenwart von Palladium oder Platin in alkalischer oder Eisessiglösung Wasserstoff anzulagern, waren ohne Erfolg.

<sup>1)</sup> Graebe, Ber. 17, 2598 (1884).

## Beschreibung der Versuche

### Phthalazon-carbonsäure (I)

Die erforderliche Phthalonsäure gewannen wir nach den Angaben von Graebe und Trümpy<sup>1)</sup> durch Oxydation von Naphthalin mit Kaliumpermanganat; noch vorteilhafter verwendet man dabei, wie v. Braun<sup>2)</sup> gezeigt hat, an Stelle des Naphthalins Tetralin.

Nach v. Rothenburg<sup>3)</sup> soll aus Phthalonsäure und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung unmittelbar Phthalazon-carbonsäure entstehen vom Schmelzpunkt oberhalb 250°. Wie wir fanden, ist die so erhaltene Verbindung das Diammoniumsalz der Säure, das erst beim Ansäuern mit Salzsäure in die freie Phthalazon-carbonsäure vom Schmp. 232° übergeht.

Am einfachsten stellt man die Säure nach Fränkel<sup>4)</sup>, ohne die Phthalonsäure zu isolieren, direkt aus der Oxydationslösung des Naphthalins und Hydrazinsulfat dar. Das Rohprodukt bildet ein grauweißes Pulver vom Schmp. 217° und ist für die Weiterverarbeitung genügend rein. Durch Umkrystallisieren aus viel heißem absoluten Alkohol wurden kleine, weiße Kryställchen erhalten, die bei 232° schmolzen.

0,1172 g Subst.: 0,2438 g CO<sub>2</sub>, 0,0353 g H<sub>2</sub>O. — 0,1120 g Subst.: 14,7 ccm N (23°, 763 mm).

C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> (190,11)	Ber. C	56,83	H	3,18	N	14,74
	Gef. „	56,7	„	3,4	„	14,8

Ammoniumsalz. Wurde durch Lösen der Säure in warmem überschüssigem Ammoniak dargestellt und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die durchsichtigen Krystalle wurden beim Erhitzen über 150°, wohl unter Abgabe von Wasser, trübe und undurchsichtig und schmolzen in Übereinstimmung mit Fränkel bei 237°. Auch nach unseren Analysen enthält das Salz 1 Mol. Krystallwasser.

0,2131, 0,2138 g Subst.: 34,4 ccm N (16°, 759 mm), 34,2 ccm N (17°, 759 mm).

C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O (225,1)	Ber. N	18,67	Gef. N	19,0, 18,8
--	--------	-------	--------	------------

<sup>1)</sup> Ber. **31**, 369 (1898).

<sup>2)</sup> Ber. **56**, 2333 (1923).

<sup>3)</sup> Dies. Journ. (2) **51**, 150 (1895).

<sup>4)</sup> Ber. **33**, 2808 (1900).

Diammoniumsalz. Eine Lösung von 5,82 g Phthalonsäure (30 M. M.) in 50 ccm absolutem Alkohol wurde mit 3 g Hydrazinhydrat (60 M. M.) versetzt und das sich erwärmende Gemisch noch  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag abgesaugt und aus 50<sup>0</sup>/<sub>10</sub>igem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen weißen Prismen schmolzen bei 249—250°. Ausbeute: 4,8 g entsprechend 72<sup>0</sup>/<sub>10</sub>. Leicht löslich in Alkalien, schwer in Wasser, sehr schwer in Alkohol.

0,2008 g Subst.: 0,3593 g CO<sub>2</sub>, 0,0850 g H<sub>2</sub>O. — 0,1000 g Subst.: 22,4 ccm N (22°, 761 mm).

C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (222,17)	Ber. C 48,63	H 4,54	N 25,22
	Gef. „ 48,8	„ 4,7	„ 25,3

Aus der Lösung des Diammoniumsalzes in verdünnter Natronlauge fiel auf Zusatz von Salzsäure die in Wasser fast unlösliche freie Phthalazoncarbonsäure aus. Schmp. 232°.

Äthyl- und Methylester. Wurden bereits von v. Rothenburg aus dem Silbersalz und von Fränkel aus dem Chlorid der Säure dargestellt. Wir bereiteten beide Ester einfacher aus der Säure selbst durch Kochen mit den betreffenden Alkoholen unter Zusatz von konz. Schwefelsäure.

20 g Phthalazoncarbonsäure wurden mit 250 ccm absolutem Alkohol und 7,5 ccm konz. Schwefelsäure am Rückflußkühler auf dem Wasserbad 6—7 Stunden bis zur völligen Lösung gekocht. Beim Erkalten schied sich der Äthylester in langen, weißen, verfilzten Nadeln ab. Durch Einengen der Mutterlauge wurde eine weitere Menge erhalten. Ausbeute: 22 g entsprechend 87<sup>0</sup>/<sub>10</sub>. Zur Analyse wurde die Substanz aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 169°, wie auch Fränkel angibt.

0,1488 g Subst.: 0,3285 g CO<sub>2</sub>, 0,0620 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (218,16) Ber. C 60,51 H 4,62 Gef. C 60,2 H 4,7

Der Methylester wurde analog dargestellt und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 211° in Übereinstimmung mit den Angaben von Fränkel.

0,0812 g Subst.: 9,7 ccm N (19°, 760 mm).

C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> (204,13)	Ber. N 13,73	Gef. N 13,7
---	--------------	-------------

## Phthalazon-carbonsäure-hydrazid (II)

20 g Phthalazoncarbonsäureäthylester wurden in 250 ccm heißem absolutem Alkohol gelöst, 8 g Hydrazinhydrat hinzugefügt und die Mischung am Rückflußkühler gekocht. Nach 2—3 Stunden begann die Abscheidung des Hydrazids. Der Niederschlag wurde nach dem Erkalten abgesaugt und aus Alkohol unter Zusatz von wenig Wasser umkrystallisiert. Die reine Substanz bildet kleine verfilzte Nadeln. Schmp. 234°. Ausbeute: 19,3 g entsprechend 80%.

0,1613, 0,1420 g Subst.: 0,3110, 0,2742 g CO<sub>2</sub>, 0,0577, 0,0525 g H<sub>2</sub>O. --  
0,1493 g Subst.: 34,6 ccm N (16°, 756 mm).

C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub> (204,1)	Ber. C 52,92	H 3,95	N 27,45
	Gef. „ 52,6, 52,7	„ 4,0, 4,1	„ 27,2

Das Hydrazid ist in Salzsäure selbst beim Kochen schwer löslich, dagegen leicht schon in der Kälte in Natronlauge und wird aus der alkalischen Lösung mit Säuren wieder gefällt.

Hydrochlorid. Schied sich aus einer heißen Lösung des Hydrazids in Alkohol beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas oder auf Zusatz von konz. Salzsäure krystallinisch ab.

Aldehydkondensationsprodukte. Wurden durch Schütteln der Lösungen des Hydrazids in verdünntem Alkohol mit Benzaldehyd, Salicylaldehyd bzw. Anisaldehyd dargestellt. Sie ließen sich infolge ihrer Schwerlöslichkeit nicht umkrystallisieren und wurden daher nur gut mit Wasser gewaschen. Alle drei Verbindungen schmolzen über 290°.

Benzalverbindung. 0,1050 g Subst.: 17,5 ccm N (18°, 754 mm).

C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub> (292,13)	Ber. N 19,19	Gef. N 19,4
--	--------------	-------------

o-Oxybenzalverbindung. 0,1264 g Subst.: 19,7 ccm N (20°, 767 mm).

C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (308,13)	Ber. N 18,18	Gef. N 18,3
--	--------------	-------------

p-Methoxybenzalverbindung. 0,1527 g Subst.: 23,7 ccm N (23°, 750 mm).

C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (322,14)	Ber. N 17,39	Gef. N 17,7
--	--------------	-------------

## Phthalazon-carbonsäure-azid (III)

Das salzsaure Hydrazid wurde in sehr viel heißem Wasser gelöst und nach dem Erkalten so lange Natriumnitritlösung hinzugefügt, bis keine Fällung mehr erfolgte. Das Azid wurde abgesaugt, auf Ton abgepreßt und im Vakuumexsiccator über

konz. Schwefelsäure gut getrocknet. Es verpufft sehr lebhaft, wenn man es in eine Flamme bringt. Die Substanz ließ sich nicht ohne Zersetzung umkrystallisieren. Bei der Analyse des Rohproduktes wurden gegen  $2\frac{1}{2}\%$  Stickstoff zu wenig gefunden.

0,1112 g Subst.: 28,7 ccm N (19°, 757 mm).

$C_9H_5O_2N_5$  (215,1) Ber. N 32,56 Gef. N 30,1

Phthalazon-carbonsäure-anilid. Obiges Azid wurde in überschüssigem Anilin unter gelindem Erwärmen gelöst. Beim Erkalten fiel das Anilid aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man kleine, weiße, verfilzte Nadeln. Schmp. 288°.

0,1232 g Subst.: 17,4 ccm N (22°, 750 mm).

$C_{15}H_{11}O_2N_3$  (265,1) Ber. N 15,85 Gef. N 16,1

#### Phthalazon-carbaminsäure-äthylester (IV)

15 g völlig trocknes Azid wurden mit viel absolutem Alkohol am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht. Nach etwa einer halben Stunde hatte sich fast alles gelöst. Von geringen Verunreinigungen wurde abfiltriert, und die Lösung bis zum Beginn der Krystallisation eingeeengt. Beim Erkalten fiel das Urethan in kleinen, weißen, rhombischen Krystallen aus. Die Mutterlauge gab beim Eindampfen eine weitere Menge. Zur Reinigung wurde die Substanz aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute 9,6 g. Schmp. 207°.

0,1592 g Subst.: 0,3308 g  $CO_2$ , 0,0635 g  $H_2O$ . — 0,1494 g Subst.: 23,3 ccm N (20°, 761 mm).

$C_{11}H_{11}O_3N_3$  (233,1) Ber. C 56,63 H 4,76 N 18,03  
Gef. „ 56,7 „ 4,5 „ 18,2

#### C-Amino-phthalazon (V)

3 g obigen Urethans wurden 2 Stunden mit konz. Salzsäure am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten der Lösung fielen weiße Nadeln aus; ihre Menge betrug 2 g. Diese stellten das Hydrochlorid des C-Amino-phthalazons dar, gingen aber schon beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser in das freie Amin über. Die Base schmolz bei 257—258°.

0,1291 g Subst.: 0,2839 g CO<sub>2</sub>, 0,0502 g H<sub>2</sub>O. — 0,1529 g Subst.: 34,6 ccm N (21°, 760 mm).

C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> ON <sub>3</sub> (161,1)	Ber. C 59,60	H 4,38	N 26,09
	Gef. „ 60,0	„ 4,4	„ 26,3

Hydrochlorid. Eine Aufschlemmung desamins in Methylalkohol wurde erhitzt und methylalkoholische Salzsäure bis zur Lösung zugegeben. Auf Zusatz von Äther fiel das Hydrochlorid aus. Es wurde mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich. Schmp. 240°.

0,1457 g Subst.: 26,6 ccm N (18°, 766 mm).

C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ON <sub>3</sub> Cl (197,5)	Ber. N 21,27	Gef. N 21,6
--	--------------	-------------

Perchlorat. Schied sich aus einer Lösung desamins in 30%iger Überchlorsäure in glasharten, langen, weißen Nadeln aus. Schmp. 209°. Das Salz zieht an der Luft leicht Wasser an und färbt sich beim Aufbewahren dunkel.

0,1068 g Subst.: 13,9 ccm N (21°, 762 mm).

C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub> N <sub>3</sub> Cl (261,55)	Ber. N 16,07	Gef. N 15,2
---	--------------	-------------

### Phthalhydrazid (VIII)

(Aus C-Amino-phthalazon und salpetriger Säure)

Eine Lösung von 1,2 g C-Aminophthalazon in 2-fach normaler Natronlauge wurde mit Natriumnitrit versetzt und die Mischung mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Unter Stickstoffentwicklung fiel ein weißer Körper aus, der alle Eigenschaften und auch die Zusammensetzung des Phthalhydrazids<sup>1)</sup> zeigte. Die Substanz war bis 300° noch nicht geschmolzen. Ausbeute: 1 g.

0,1194, 0,1214 g Subst.: 17,4 ccm N (18°, 759 mm), 18,2 ccm N (20°, 758 mm).

C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (162,1)	Ber. N 17,28	Gef. N 17,1, 17,4
---	--------------	-------------------

Zur Identifizierung wurde der erhaltene Körper durch Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in die Diacetylverbindung übergeführt; diese schmolz, wie angegeben<sup>2)</sup> bei 114°.

<sup>1)</sup> Försterling, dies. Journ. (2) 51, 376 (1895).

<sup>2)</sup> Försterling, dies. Journ. (2) 51, 381 (1895).



## Phthalimidin-carbonsäure (XIII)

3,8 g Phthalazoncarbonsäure (20 M. M.) wurden mit 50 ccm konz. Salzsäure auf dem Wasserbad erhitzt und allmählich 15 g granuliertes Zink eingetragen. Immer, wenn die Wasserstoffentwicklung nachließ, wurden erneut 50 ccm konz. Salzsäure zugegeben. Nach 2 Stunden hatte sich die Phthalazoncarbonsäure so gut wie völlig gelöst. Die Lösung, die etwa 300 ccm einnahm, wurde filtriert und erkalten gelassen. Dabei fiel Phthalimidincarbonensäure in kleinen, weißen Krystallen aus. In dem salzsauren Filtrat wurde nach dem Eindampfen und Erwärmen mit Kalilauge Ammonsalz nachgewiesen. Das Rohprodukt wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert. Schmp. 146—147°. Die Ausbeute betrug nur 25%. Die Substanz wird von Alkalien, auch von Sodalösung leicht aufgenommen, von konz. Salzsäure erst in der Hitze.

0,2277 g Subst.: 16,2 ccm N (20°, 760 mm).

$C_9H_7O_3N$  (177,1) Ber. N 7,91 Gef. N 8,3

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt gab Phthalimidincarbonensäure Kohlendioxyd ab, das mit Barytwasser nachgewiesen wurde. Die Schmelze erstarrte beim Erkalten zu langen, gelblichen Fasern. Das Produkt war spielend löslich in Alkohol und Chloroform und erwies sich als Phthalimidin. Zur Identifizierung wurden daraus das Hydrochlorid<sup>1)</sup> vom Schmp. 149—150° und die Nitrosoverbindung<sup>2)</sup> vom Schmp. 156° dargestellt.

Eine Lösung der Phthalimidincarbonensäure in Soda wurde mit Natriumnitrit versetzt und dann mit Salzsäure angesäuert; dabei fiel die ursprüngliche Substanz wieder aus. Phthalimidincarbonensäure gibt also überraschenderweise im Gegensatz zum Phthalimidin selbst keine Nitrosoverbindung.

## N-Amino-phthalimidin-carbonsäure (XV)

Die Lösung von 20 g Phthalazoncarbonsäure in 200 ccm 2fach normaler Natronlauge wurde in einem offenen Kolben auf dem Wasserbad mit 60 g Zinkstaub ungefähr 4 Stunden

<sup>1)</sup> Graebe, Ann. Chem. **247**, 295 (1888).

<sup>2)</sup> Ebenda, S. 297.

erhitzt. Dann wurde der unverbrauchte Zinkstaub abfiltriert, die grünlich gefärbte Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert und mit Benzaldehyd geschüttelt. Dabei fiel Benzal-N-aminophthalimidincarbonsäure als weißer Niederschlag aus. Die Ausbeute war quantitativ. Durch Umkrystallisieren des Rohprodukts aus heißem Alkohol wurden lange, weiße Nadeln erhalten vom Schmp. 206°.

0,1547, 0,1503 g Subst.: 0,3877, 0,3768 g CO<sub>2</sub>, 0,0625, 0,0581 g H<sub>2</sub>O. —  
0,1431, 0,1202 g Subst.: 13,2, 10,4 ccm N (21°, 748 mm), (20°, 765 mm).

C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> (280,18)	Ber. C 68,55	H 4,32	N 10,00,
	Gef. „ 68,4, 68,4	„ 4,5, 4,3	„ 10,2, 10,2

Zur Überführung in die freie N-Aminophthalimidincarbonsäure wurde die Benzalverbindung in Wasser suspendiert und so lange Wasserdampf durchgeleitet, bis kein Geruch nach Benzaldehyd mehr wahrzunehmen war. Ungelöste Benzalverbindung wurde abfiltriert und das Filtrat sehr stark eingedampft. Beim Erkalten und Stehen schieden sich gelblich weiße Krystalle ab; mitunter fiel auch zuerst ein Öl aus, das aber allmählich erstarrte. Das Rohprodukt wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 140°. Leicht löslich in Alkalien, auch in Soda, dagegen schwer in konz. Salzsäure.

0,0222 g Subst.: 2,7 ccm N (23°, 759 mm).

C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> (192,1)	Ber. N 14,58	Gef. N 14,0
---	--------------	-------------

Eine wäßrige Lösung der Substanz wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Benzaldehyd geschüttelt. Die so wieder zurück erhaltene Benzalverbindung schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 205°.

Hydrochlorid. Schied sich aus einer Lösung der Substanz in heißer 20%iger Salzsäure beim Erkalten in kleinen, weißen Krystallen aus und wurde im Vakuumexsiccator über Kali getrocknet. Schmp. 188°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

0,1310 g Subst.: 14,0 ccm N (19°, 755 mm).

C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Cl (228,55)	Ber. N 12,26	Gef. N 12,4
---	--------------	-------------

o-Oxybenzalverbindung. Wurde analog der Benzalverbindung aus der mit Zinkstaub reduzierten alkalischen Lösung der Phthalazoncarbonylsäure nach dem Ansäuern durch

Schütteln mit Salicylaldehyd dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 276°.

0,1475, 0,2515 g Subst.: 12,6, 21,0 ccm N (19°, 749 mm), (20°, 759 mm).

$C_{16}H_{12}O_4N_2$  (296,1) Ber. N 9,46 Gef. N 9,6, 9,7

Benzoylverbindung. Die reduzierte alkalische Lösung der Phthalazoncarbonsäure wurde unter Erwärmen mit überschüssigem Benzoylchlorid geschüttelt. Nach 12-stündigem Stehen wurde filtriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Es fiel ein Gemisch von der Benzoylverbindung und Benzoesäure aus. Letztere wurde mit Äther ausgezogen und die ungelöst bleibende Benzoylverbindung aus wenig 25%igem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 141—142° unter Abspaltung von Kohlendioxyd. Nach der Analyse lag die Monobenzoylverbindung vor.

0,2185 g Subst.: 18,0 ccm N (21°, 769 mm).

$C_{16}H_{12}O_4N_2$  (296,1) Ber. N 9,46 Gef. N 9,7

#### N-Amino-phthalimidin (XVI)

2,9 g Phthalazon (20 M. M.), das nach Fränkel<sup>1)</sup> durch vorsichtiges Erhitzen von Phthalazoncarbonsäure dargestellt war, wurden in 100 ccm 2-fach normaler Natronlauge gelöst und mit 30 g Zinkstaub 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten und Abfiltrieren des überschüssigen Zinkstaubs wurde die Lösung mit Salzsäure angesäuert und mit Benzaldehyd geschüttelt. Dabei schied sich Benzal-N-amino-phthalimidin als weißer Niederschlag aus. Er wurde aus heißem 96%igem Alkohol umkrystallisiert. Die Benzalverbindung bildet lange, weiße, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 206°. Sie ist schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol und unlöslich in Wasser sowie in Säuren oder Alkalien, spaltet aber beim Kochen damit Benzaldehyd ab.

0,1434 g Subst.: 0,3995 g CO<sub>2</sub>, 0,0656 g H<sub>2</sub>O. — 0,2013 g Subst.: 20,7 ccm N (18°, 763 mm).

$C_{15}H_{12}ON_2$  (236,1) Ber. C 76,24 H 5,12 N 11,86  
Gef. „ 76,0 „ 5,1 „ 12,1

Die gleiche Benzalverbindung wurde auch aus der Benzalverbindung der N-Aminophthalimidincarbonsäure durch Erhitzen

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2810 (1900).

über den Schmelzpunkt hinaus unter Abspaltung von Kohlendioxyd erhalten.

*o*-Oxybenzalverbindung. Wurde analog der Benzalverbindung einerseits aus der alkalischen Lösung des Phthalazons nach der Reduktion mit Zinkstaub und Ansäuern mit Salzsäure durch Schütteln mit Salicylaldehyd, andererseits durch Erhitzen der *o*-Oxybenzalverbindung der *N*-Aminophthalimidincarbonsäure unter Abspaltung von Kohlendioxyd erhalten. Sie wurde aus viel absolutem Alkohol umkrystallisiert. Gelblich weißes, amorphes Pulver. Löslich in Alkalien und daraus mit Säuren wieder fällbar. Schmp. 276°.

0,1276 g Subst.: 12,2 ccm N (22°, 762 mm).

$C_{15}H_{12}O_2N_2$  (252,1)      Ber. N 11,11      Gef. N 11,1