

Salz enthielt nach dem Trocknen bei 120° 12.9 pCt. Natrium. $C_6H_5NaSO_3$ verlangt 12.8 pCt. Natrium.

Die geringe Ausbeute an Diphenylsulfonaceton — es wurden höchstens 0.75 g aus 10 g Tetrachloraceton erhalten — im Vereine mit dem Umstande, dass bei der Reaction auch Schwefelsäuresalz neben Benzolsulfonsäuresalz entstand, beweist, dass, ähnlich wie bei den oben angedeuteten Versuchen, bei der Bildung des Diphenylsulfonacetons ein nicht unwesentlicher Theil der Verbindung den dabei stattfindenden Oxydationsvorgängen sofort wieder zum Opfer fällt.

375. G. Ciamician und C. U. Zanetti: Ueber die Verwandlung des Pyrrols in Tetramethylendiamin.

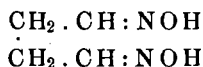
(Eingegangen am 1. August.)

Vor einigen Jahren haben Ciamician und Dennstedt¹⁾ bei Behandlung des Pyrrols mit Hydroxylamin die Bildung eines festen, in Wasser unlöslichen Körpers beobachtet, welchem die Zusammensetzung



zukommt.

Ueber die Constitution dieser merkwürdigen Verbindung ist bis jetzt nichts bekannt geworden, nur der Eine von uns hat, gelegentlich einer Zusammenstellung sämtlicher Pyrrolderivate²⁾, die Vermuthung ausgesprochen, dass das Pyrrolhydroxylamin (diese Bezeichnung ist damals für die in Rede stehende Verbindung gewählt worden) möglicherweise als das Dioxim des bis jetzt unbekanntes Bernsteinsäurealdehyds aufgefasst werden könnte:



Von diesem Gedanken ausgehend haben wir das sogenannte Pyrrolhydroxylamin zum Gegenstande unserer Untersuchungen gemacht, welche in der That die gemachte Voraussetzung in sehr willkommener Weise bestätigt haben.

Ueber die Darstellung des Pyrrolhydroxylamins haben wir nur wenig den früher gemachten Angaben nachzutragen. Man erhält die

¹⁾ Diese Berichte XVII, 533.

²⁾ G. Ciamician, Il pirrolo ed i suoi derivati. Roma 1887.

Verbindung am besten durch 17 stündiges Sieden auf dem Wasserbade einer Lösung von 10 g Pyrrol und 12 g Hydroxylaminchlorhydrat in 100 g 90procentigem Alkohol mit 8 g wasserfreiem, kohlen-saurem Natron. Während des Siedens bildet sich am Rückflusskühler ein Sublimat von kohlen-saurem Ammon und die Flüssigkeit gewinnt eine lichtgelbe Färbung. Man destillirt, um eine Verfärbung des Productes zu vermeiden, am besten im luftverdünnten Raume, den Alkohol ab und wäscht den Rückstand zunächst mit Wasser und schliesslich mit 60procentigem Alkohol. Man erhält auf diese Weise in 35procentiger Ausbeute eine fast weisse, krystallinische Masse, die ohne weiteres zu den meisten Versuchen verwendet werden kann. Um uns von der Richtigkeit der oben angegebenen Formel noch einmal zu überzeugen, haben wir die Verbindung aus Alkohol unter Anwendung von Knochenkohle einige Male umkrystallisirt und analysirt. Die so gereinigte, aus kleinen, weissen, bei 173° ¹⁾ zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzenden Kryställchen bestehende Verbindung gab Zahlen, welche der von Ciamician und Dennstedt aufgestellten Formel vollkommen entsprechen.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_8N_2O_2$
C	41.32	41.38 pCt.
H	7.10	6.89 »

Wir haben auch nicht unterlassen, die Moleculargrösse des Pyrrolhydroxylamins nach der Raoult-Beckmann'schen Methode zu ermitteln, sind jedoch wegen der geringen Löslichkeit der Verbindung in den gebräuchlichen Lösungsmitteln auf Schwierigkeiten gestossen, welche die Genauigkeit der Bestimmung beeinträchtigt haben. Die folgenden Zahlen lassen jedoch trotzdem keinen Zweifel über die Richtigkeit der von uns angenommenen Formel aufkommen.

Concentration	Erniedrigung	gefundenes Moleculargewicht	für $C_4H_8N_2O_2$ ber.
0.2397	0.093 ⁰	100	116

Die Bestimmung wurde in Eisessiglösung ausgeführt.

Reduction des Pyrrolhydroxylamins.

Um über die Constitution unserer Verbindung Aufschluss zu erhalten, haben wir dieselbe nach der Ladenburg'schen Methode reducirt und sind dabei zu dem bemerkenswerthen Resultate gelangt, dass das als Dioxim aufzufassende Pyrrolderivat bei der Reduction sich glatt in Tetramethyldiamin verwandelt.

¹⁾ In der Abhandlung von Ciamician und Dennstedt in diesen Berichten XVII, 533 ist durch ein Versehen 175° gedruckt worden.

Die Reduction wurde nach Ladenburg in üblicher Weise, durch Eintragen von Natrium in eine eitelalkoholische Lösung der Verbindung, bewirkt, und zwar so lange, als das Metall bei Siedehitze noch aufgenommen wurde. Auf 9 g Oxim wurden 450 ccm Eitelalkohol verwendet. Beim Destilliren des in Wasser gelösten Reactionproductes erhält man eine stark alkalische Flüssigkeit, welche nach Neutralisation mit Salzsäure durch Eindampfen auf dem Wasserbade eine gelbroth gefärbte Salzmasse hinterlässt. Daraus lässt sich durch Versetzen mit Kali in wässriger Lösung die Base wieder frei machen, welche bei nochmaliger Destillation und Eindampfen mit Salzsäure ein weniger gefärbtes Chlorhydrat liefert, welches aus siedendem gewöhnlichem Alkohol umkrystallisirt wurde. Man erhält so farblose Blättchen, welche bei der Analyse die vom salzsauren Tetramethyldiamin geforderten Zahlen lieferten.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_8N_2H_4(HCl)_2$
C	29.88	29.85 pCt.
H	9.08	8.70 »

Aus den alkoholischen Mutterlaugen konnten durch Abdestilliren des Alkohols neue Mengen des Chlorhydrates erhalten werden, beim weiteren Einengen der Filtrate schied sich eine nicht unbedeutliche Menge Salmiak aus, und die letzten Mutterlaugen enthielten ein zerzerfließliches Chlorhydrat, das nicht näher untersucht werden konnte.

Zur Feststellung der Identität unserer Base mit dem Ladenburg'schen Tetramethyldiamin haben wir zunächst aus dem analysirten salzsauren Salz in bekannter Weise die Base in Freiheit gesetzt. Dieselbe, eine farblose Flüssigkeit, siedet bei 764.5 mm bei 158—159°, raucht an der Luft und verwandelt sich durch starke Abkühlung in eine feste Krystallmasse, welche bei 27—28° wieder schmilzt. Ladenburg¹⁾ hat für die aus dem Aethylcyanid erhaltene Base den Siedepunkt 158—160° und den Schmelzpunkt 23—24° beobachtet.

Die freie Base gab bei der Analyse die folgenden Werthe:

	Gefunden	Ber. für $C_4H_8N_2H_4$
C	54.70	54.55 pCt.
H	13.86	13.63 »

Wir haben auch das Benzoylderivat nach der Vorschrift von Udránszky und Baumann²⁾ dargestellt und erhielten dasselbe aus Alkohol in Form von weissen, glänzenden Blättchen, welche bei 177—178° schmolzen. Die genannten Chemiker fanden für das Benzoyltetramethyldiamin den Schmelzpunkt 175—176°.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 780.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2938.

Auch dieses Derivat gab, wie es nicht anders zu erwarten war, der vorausgesehenen Formel entsprechende Zahlen.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_8(NHCOOC_6H_5)_2$
C	72.84	72.96 pCt.
H	7.02	6.76 »

Obwohl durch die mitgetheilten Versuche die Identität unserer Base mit dem Tetramethyldiamin ausserordentlich wahrscheinlich gemacht war, schien uns doch ein directer Vergleich der beiden Verbindungen unerlässlich. Wir sind deshalb Hrn. Prof. Dr. Ladenburg zu vielem Danke verpflichtet für die Freundlichkeit, die er uns erwiesen hat, indem er uns eine Probe seines salzsauren Tetramethyldiamins zur Verfügung stellte.

Der Vergleich der beiden Basen verschiedener Herkunft wurde uns ferner ausserordentlich erleichtert durch die freundliche Mitwirkung des Hrn. Dr. G. B. Negri, welcher mit seltener Geschicklichkeit die Identität der aus dem Pyrrol stammenden Base mit dem Tetramethyldiamin durch die Untersuchung der Krystallformen ihrer Chloroplatinate und Pikrate an mikroskopischen Präparaten feststellen konnte.

Das Platindoppelsalz unserer Base, durch Versetzen der verdünnten, wässrigen Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid in gelben Nadeln erhalten, gab bei einer Platinbestimmung die von der Theorie verlangte Zahl.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_{14}N_2PtCl_6$
Pt	39.25	39.34 pCt.

Die vergleichende kristallographische Untersuchung der beiden Chloroplatinate gab folgendes Ergebniss:

Beide Substanzen erscheinen als gelbe, durchsichtige, mikroskopische, tafelförmige Krystalle (Fig. 1 und 2), welche nach der Kante a und deren Normalen nn_1 symmetrisch sind. Ebenfalls sind bei beiden Substanzen die Auslöschungsrichtungen dieselben und beziehungsweise der Kante a und deren Normale parallel.

Das Auftreten zusammengesetzter Krystalle (mehrere Individuen in paralleler Lage Fig. 3) ist beiden Platindoppelsalzen gemeinsam.

Fig. 1.

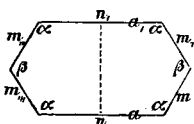


Fig. 2.

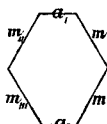
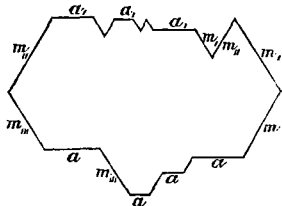


Fig. 3.



Aus den Messungen ergaben sich folgende Werthe:

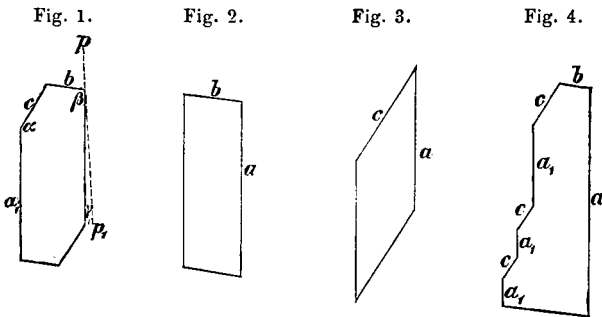
Winkel	Platinsalz der Base aus Pyrrol			Platinsalz der Ladenburg'schen Base		
	Grenzwerte	z	Mittel	Grenzwerte	z	Mittel
$\alpha = [a : m]$	120° — 121° 50'	16	120° 52'	120° 10' — 121° 51'	12	120° 40'
$\beta = [m : m_1]$	117° — 119° 10'	8	118° —	117° 55' — 119° 10'	6	118° 48'

Pleochroismus sehr schwach.

Das Pikrat haben wir aus der Lösung des salzsauren Salzes durch Versetzen mit wässriger Pikrinsäurelösung in Form von flachen, licht-grüngelben Nadeln erhalten. Die Untersuchung der Krystallform der Pikrate verschiedener Herkunft unter dem Mikroskop ergab folgendes Resultat.

Mikroskopische, gelbe bis gelbgrüne Krystalle, welche immer als asymmetrisch ausgebildete Tafeln vorkommen (Fig. 1, 2 und 3). Bei manchen Krystallen bemerkt man oscillatorische Combination der Flächen (Fig. 4). Eine Auslöschungsrichtung (pp_1) bildet, für weisses Licht, mit der Kante a gegen den ebenen Winkel $[b : c]$, den Auslöschungswinkel γ .

Aus den Messungen ergeben sich die folgenden Winkelwerthe:



Winkel	Pikrat der Base aus Pyrrol			Pikrat der Ladenburg'schen Base		
	Grenzwerte	z	Mittel	Grenzwerte	z	Mittel
$\alpha = [a' : c]$	146° 10' — 148° 30'	18	147° 27'	146° — 148° 30'	10	147° 40'
$\beta = [a : b]$	97° 5' — 99° 30'	12	98° 28'	98° — 100° 25'	10	99° 3'
γ -(Auslöschungswinkel)	2° 15' — 4° 50'	20	3° 44'	2° 40' — 4° 30'	12	3° 52'

Beide Pikrate zeigen stark ausgeprägten Dichroismus; die Schwingungen pp_1 geben eine gelbe bis gelbgrüne Färbung, während die normalen Schwingungen keine Färbung hervorbringen.

Wir haben auch das Golddoppelsalz unserer Base¹⁾ dargestellt und erhielten dasselbe beim Versetzen der nicht zu verdünnten Lösung des Chlorhydrates mit Goldchlorid in Form von fadenförmigen, verästelten, mikroskopischen Nadeln, die in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind und sich beim Erkalten daraus wieder abscheiden. Sie schmelzen unter Zersetzung gegen 210° .

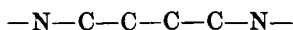
Aus dem Mitgetheilten geht somit hervor, dass das Pyrrol sich in der eben angegebenen Weise in Tetramethyldiamin verwandeln lässt; die letztere Base kann nun bekanntlich, nach den schönen Versuchen Ladenburg's, in Pyrrolidin übergeführt werden, es schien uns daher verlockend, dieses Imin aus unserem Tetramethyldiamin darzustellen, um es mit aus Pyrrol dargestelltem Pyrrolidin, welches sich in unserem Besitze befand, zu vergleichen. Wir haben zu diesem Zwecke das freie Diamin wieder in das salzsaure Salz verwandelt und konnten dabei die Beobachtung machen, dass die reine Base, beim Eindampfen mit überschüssiger Salzsäure, ein farbloses Chlorhydrat liefert. Dasselbe wurde nach der Ladenburg'schen Vorschrift²⁾ in salzsaures Pyrrolidin übergeführt und letzteres in das Golddoppelsalz verwandelt. Die aus siedendem Wasser umkrystallisirte Verbindung zeigte dieselbe Krystallform wie das aus dem Pyrrol gewonnene Pyrrolidin-Chloroaurat und schmolz wie dieses bei $205-206^{\circ}$.

Die Goldbestimmung lieferte, wie es nicht anders sein konnte, die richtige Zahl.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_{10}NAuCl_4$
Au ³⁾	47.80	47.83 pCt.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Pyrrolhydroxylamin.

Die Bildung des Tetramethyldiamins aus der aus dem Pyrrol erhaltenen, oximartigen Verbindung beweist, dass derselben die normale Atomkette:



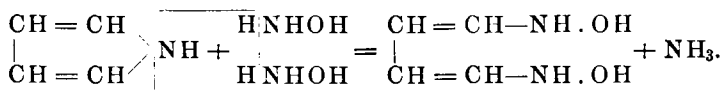
zu Grunde liegt. Gedenkt man ferner ihrer Bildung aus Pyrrol und

¹⁾ Aus einer freundlichen Privatmittheilung des Hrn. Prof. Ladenburg entnehmen wir, dass in seiner Abhandlung über diesen Gegenstand (diese Berichte XIX, 780) in Folge eines Druckfehlers auf S. 782 »das Golddoppelsalz ist sehr schwer löslich« anstatt, wie es richtig heissen soll, »das Golddoppelsalz ist nicht sehr schwer löslich« geschrieben steht.

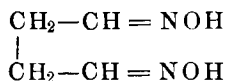
²⁾ Diese Berichte XVIII, 3101.

³⁾ Au = 196.2.

Hydroxylamin unter Austritt von Ammoniak, so kann man sich ihre Entstehung durch die folgende Gleichung veranschaulichen:



Die so entstandene Verbindung würde, wie man sieht, vom Succinald oxim nicht wesentlich verschieden sein:



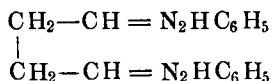
weil die beiden Formeln zu einander in derselben Beziehung stehen, wie die beiden tautomeren Formen gewisser Diketone.

Obwohl es sich vor der Hand kaum entscheiden lässt, welche der beiden obigen Formeln dem Pyrrolhydroxylamin zukommt, glauben wir, dass man mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen kann, dass in diesem Körper das Dioxim des Bernsteinsäuredialdehyds vorliegt. Sein Verhalten entspricht auch vollständig dieser Auffassung, er löst sich in den Alkalien, reagiert mit Essigsäureanhydrid und entwickelt mit salpetriger Säure Stickoxydul.

Das Pyrrolhydroxylamin, wir wollen bis zur endgiltigen Entscheidung über seine Constitution vorläufig diese Bezeichnung noch beibehalten, verwandelt sich durch Behandlung mit Phenylhydrazin in eine neue Verbindung, welche als Dihydrazon des Succinaldehyds betrachtet werden kann.

Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man das Oxim in kleinen Portionen von je $\frac{1}{2}$ g mit 1 g Phenylhydrazin in Reagenströhrchen auf 210° , bis man eine homogene Schmelze erhält, was nach wenigen Minuten der Fall ist. Längeres Erhitzen schadet, indem unter Gasentwicklung partielle Zersetzung der Reaktionsmasse erfolgt. Nach dem Erkalten wird der Inhalt jedes Röhrchens in 2 ccm 50 procentiger Essigsäure gelöst und die Lösung in 100 ccm Wasser gegossen. Aus der milchigtrüben Lösung setzt sich nach einiger Zeit eine flockige Fällung ab, welche wiederholt aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird. Beim Abkühlen scheiden sich fast weisse, seiden-glänzende Blättchen ab, die bei $124 - 125^{\circ}$ zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen; darüber erhitzt, zersetzt sich letztere unter Gasentwicklung.

Die Analysen führten, wie angegeben, zur Formel des Succindihydrazons:



	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	für $C_{16}H_{18}N_4$
C	71.74	72.05	72.51	71.95	72.18 pCt.
H	7.34	7.33	7.20	7.17	6.77 »
N	21.15	—	—	—	21.05 »

Die neue Verbindung ist in Wasser unlöslich und löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol; in letzterem gelöst wird sie durch Petroläther gefällt. Sie konnte nicht vollkommen farblos erhalten werden, es haftet ihr stets eine licht strohgelbe Farbe an, welche auch nach wiederholtem Krystallisiren aus Alkohol und Benzol nicht verschwindet. Sie ist nicht sonderlich beständig, färbt sich am Lichte und an der Luft rothgelb und dieselben Erscheinungen treten auch auf bei andauerndem Erhitzen auf 100° .

Alle diese Eigenschaften erinnern sehr an das Verhalten der Phenylhydrazone, und fasst man die in Rede stehende Verbindung als solches auf, so entspricht ihre Entstehung aus dem Pyrrolhydroxylamin vollkommen der zuerst von F. Just¹⁾ beobachteten Verwandlung der Oxime in Hydrazone durch directe Einwirkung des Phenylhydrazins.

Wir werden nicht ermangeln, diese Untersuchung fortzusetzen, um namentlich die Darstellung des Succinaldehyds zu erstreben. Letztere Aufgabe scheint indessen keine einfache zu sein, und es dürfte, nach unseren vorläufigen Versuchen, leichter gelingen, aus dem Hydrazon einen Indolkörper zu gewinnen. Um fernere Anhaltspunkte zur Entscheidung über die Constitution des Pyrrolhydroxylamins zu erhalten, möchten wir das Verhalten analoger Körper nach den in dieser Abhandlung angedeuteten Richtungen untersuchen und namentlich die Reduction der Dioxime der Diketone nach der Ladenburg'schen Methode versuchen.

Padua. Chemisches Institut der Universität, 25. Juli 1889.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1205.