

273. G. Ciamician und C. U. Zanetti: Ueber das Phenylsuccinazon.

(Eingegangen am 21. Juni.)

Wir haben in unserer Abhandlung über die Verwandlung des Pyrrols in das Dioxim des Bernsteinsäurealdehyds¹⁾ eines Körpers Erwähnung gethan, welcher durch Erwärmen des Succinaldioxims mit Phenylhydrazin entsteht und der als Diphenyldihydrason des Succinaldehydes zu betrachten ist. Anstatt diese lange, schleppende Bezeichnung zu gebrauchen, werden wir den Körper einfach Phenylsuccinazon oder kürzer Succinazon nennen.

Wir haben diese Verbindung zum Ausgangspunkte einer Untersuchung gemacht, welche den Zweck hatte, den Succinaldehyd darzustellen. Unsere Versuche haben zwar nicht zu dem gewünschten Resultate geführt, können aber trotzdem ein gewisses Interesse beanspruchen, weil sie unsere Kenntnisse über eine noch wenig untersuchte Körperklasse erweitern.

Zur Darstellung des Succinazons braucht man nicht das Dioxim mit freiem Phenylhydrazin auf 210° zu erhitzen²⁾; es genügt, das Erstere in verdünnter wässriger Lösung mit Phenylhydrazinacetat schwach zu erwärmen, um die Umbildung in sehr befriedigender Weise herbeizuführen. — Wenn man eine Lösung von 1 Th. Dioxim in 50 Th. heissen Wassers mit der fünffachen Menge in verdünnter Essigsäure gelösten Phenylhydrazins behandelt, so entsteht sofort eine milchige Trübung der Flüssigkeit; erwärmt man hierauf bis zur beginnenden Gelbfärbung, so erstarrt die Lösung beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Es genügt, die ausgeschiedene Verbindung einmal aus verdünntem, kochendem Alkohol zu krystallisiren, um das Succinazon in reinem Zustande zu erhalten. Es schmilzt bei 124—125° und besitzt alle von uns schon beschriebenen Eigenschaften.

Wenn man das Succinazon mit kalter, concentrirter Salzsäure verreibt, so wird bloß eine Hydrazingruppe abgespalten, dabei entsteht jedoch nicht das Monohydrason, sondern eine Verbindung, die sich davon durch den Mindergehalt eines Moleküls Wasser unterscheidet. Auch in der Wärme verläuft die Reaction nicht wesentlich anders, der einzige Unterschied besteht darin, dass dadurch der neu entstehende Körper stark gefärbt erhalten wird und daher schwer gereinigt werden kann.

Wir haben das Succinazon mit der 25fachen Menge kalter, concentrirter Salzsäure in einer Schale verrieben und die gelbgefärbte Flüssigkeit mit der Pumpe abgesaugt. Die hinterbleibende feste

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1968.

²⁾ Diese Berichte XXII, 1974.

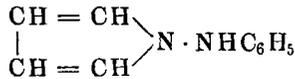
Krystallmasse ist salzsaures Phenylhydrazin. Die Lösung enthält eine neue schwache Base, welche beim Verdünnen mit Wasser als weisser oder schwach rosenrother, flockiger Niederschlag sich ausscheidet. Die getrocknete Verbindung wird zur Reinigung wiederholt mit Alkohol gekocht, worin sie sehr wenig löslich ist, und dann einige Male aus siedendem Essigäther umkrystallisirt. Aus concentrirten Lösungen scheidet sich der neue Körper von selbst in weissen Nadeln aus, verdünntere Lösungen werden am besten mit Petroläther gefällt. Die Base schmilzt unter Zersetzung bei 184—185° und besitzt eine der Formel:



entsprechende Zusammensetzung.

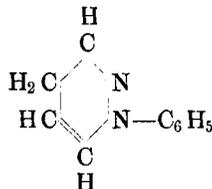
	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2$
C	75.78	75.95 pCt.
H	6.60	6.33 »
N	17.74	17.72 »

Die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2$ würde auf das Phenylamidopyrrol



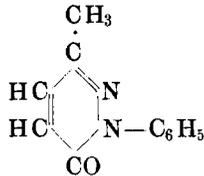
hindeuten, indessen stimmen die Eigenschaften der aus dem Succinazon erhaltenen Base durchaus nicht mit denjenigen der substituirten Amidopyrrole überein¹⁾. Unsere Verbindung hat zunächst einen zu hohen Schmelzpunkt, ist wenig flüchtig und giebt keine der charakteristischen Pyrrolreactionen. Ihre Eigenschaften sind die einer schwachen Base; sie löst sich in concentrirten Mineralsäuren und wird mit Wasser wieder gefällt, in salzsaurer Lösung giebt sie mit Platinchlorid ein amorphes, gelbgefärbtes Chloroplatinat. Sie ist in Alkohol wenig löslich, etwas mehr in Eisessig und wird von heissem Benzol und siedendem Essigäther leichter aufgenommen; in Aether ist sie leicht löslich, in Petroläther unlöslich. Mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali giebt sie eine intensiv blaue Färbung, welche an die Pyrrazolinreaction erinnert.

In Folge dieses Verhaltens haben wir zunächst vermuthet, dass die fragliche Verbindung ein Pyridazinderivat sein könnte. Die Formel

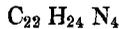


¹⁾ L. Knorr, diese Berichte XXII, 170, und Ann. Chem. Pharm. 236, 249.

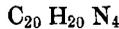
würde sowohl ihrer Zusammensetzung als ihrer Bildungsweise entsprechen. Die Eigenschaften des Phenylpyridazins dürften indessen von jenen unserer Base verschieden sein. Auch in diesem Falle entspricht der Schmelzpunkt nicht der vermutheten Constitution. Vor Kurzem hat F. Ach ¹⁾ das Methylphenylpyridazon



aus dem Hydrazon der Lävulinsäure erhalten, und hat dabei den Schmelzpunkt 81—82° beobachtet; es wäre daher sehr auffallend, dass die sauerstofffreie Base den höheren Schmelzpunkt besässe. F. Ach hat jedoch die Beobachtung gemacht, dass bei der Reduction des Methylphenylpyridazons mit Natrium und Alkohol eine hochschmelzende, schwache Base ²⁾ erhalten wird, für welche er die Formel



aufstellt. Diese Verbindung hat nun mit der von uns erhaltenen die grösste Aehnlichkeit, so dass wir nicht zweifeln, dass beide Körper in enger Beziehung zu einander stehen. Auch das Methylphenylpyridazonderivat ist eine schwache Base, deren Salze von Wasser zerlegt werden; auch sie giebt in schwefelsaurer Lösung die Pyrazolinreaction. Wenn man dem Succinazonabkömmling die doppelte Formel:



zuertheilt, so wird der Zusammenhang sofort ersichtlich; die Ach'sche Base würde das höhere Homologe der unsrigen sein.

Zur Feststellung der Formel haben wir eine Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult im Beckmann'schen Apparate ausgeführt. Als Lösungsmittel musste Benzol verwendet werden, da die Base in Eisessig zu wenig löslich ist. Wir haben verschiedene Concentrationen verwendet und sind zu den folgenden Resultaten gelangt:

Concentration	Erniedrigung	Moleculargewicht
0.4580 g	0.090°	249
0.9390 g	0.174°	264
1.5489 g	0.279°	271
2.3049 g	0.402°	281
3.0836 g	0.505°	299
4.1409 g	0.660°	307

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 253, 44.

²⁾ Die Base schmilzt bei 200°, Ann. Chem. Pharm. 253, 44.

Die von der Formel $C_{20}H_{24}N_4$ verlangte Zahl ist 316. Obwohl auch das der höchsten Concentration (die Lösung war fast gesättigt) entsprechende Moleculargewicht zu niedrig gefunden wurde, so halten wir doch die obige Formel für erwiesen und wird dadurch auch die Zusammensetzung der Ach'schen Base sichergestellt.

Aus dem Phenylsuccinazon entsteht somit durch Abspaltung einer Molekel Phenylhydrazin:



ein Pyridazinderivat, dem die doppelte Formel $C_{20}H_{20}N_4$ zukommt.

Die Constitution dieser Doppelmolekel bleibt vor der Hand unbestimmt und kann nur durch weitere Versuche näher aufgeklärt werden.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass wir auch beim Acetylacetonazon ähnliche Beobachtungen gemacht haben, und dass wir denken, diese Untersuchungen auch auf die Dihydrazone der anderen γ -Diketone auszudehnen.

Bologna. Chem. Universitäts-Laboratorium. 16. Juni 1890.

274. G. Ciamician und C. U. Zanetti: Ueber das Verhalten der Pyrrole gegen Hydroxylamin.

(Eingegangen am 21. Juni.)

Vor einigen Monaten haben wir gezeigt, dass durch die Einwirkung des Hydroxylamins auf die Pyrrole dieselben in die Dioxime der entsprechenden γ -Diketone verwandelt werden¹⁾. Wir haben auf diese Weise das Pyrrol in das Succindialdoxim und das $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyrrol in das Acetylacetonoxim übergeführt. Unsere nächste Aufgabe war, zu untersuchen, ob diese Reaction einer allgemeinen Anwendung fähig sei, d. h. ob alle Pyrrolerivate in die betreffenden Ketondioxime verwandelt werden könnten.

Wir haben zunächst die Richtigkeit der von uns aufgestellten Gleichungen an einem tertiären Pyrrol, an dem *n*-Aethylpyrrol geprüft. Zur Erklärung der Oximbildung aus den Pyrrolen haben wir immer angenommen, dass dabei die Imingruppe in Form von Ammoniak austrete und dass auf diese Weise die Auftrennung des Pyrrolrings erfolge. Der directe experimentelle Beweis für diese Auffassung wurde jedoch bis jetzt nicht erbracht: wir haben uns zwar

¹⁾ Diese Berichte XXII, 3176.