

412. A. Michaelis und R. Hermens: Ueber das β -Succinylphenylhydrazid oder das 1-Phenyl-3, 6-Orthopiperazon.

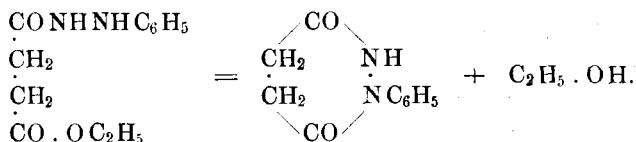
(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.)

(Eingegangen am 13. August.)

Von den Succinylderivaten des Phenylhydrazins sind bis jetzt das Succinylphenyldihydrazid¹⁾, $C_2H_4(CONHNHC_6H_5)_2$, und das dem Succinimid entsprechende α -Succinylphenylmonohydrazid²⁾, $CH_2 \cdot CO > N \cdot NHC_6H_5$, bekannt, während das einen sechsgliedrigen

Ring darstellende β -Succinylphenylhydrazid, $CH_2 \cdot CO \cdot NH$
 $CH_2 \cdot CO \cdot NC_6H_5$ bis jetzt noch nicht erhalten worden ist. Da diese von einem *o*-Piperazin, $CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH$
 $CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH$, sich ableitende Verbindung uns von besonderem Interesse schien, haben wir die Darstellung derselben in mehrfacher Richtung versucht und sind auch nach einer Reihe vergeblicher Versuche zum Ziele gelangt.

Zunächst versuchten wir die fragliche Verbindung analog dem 1-Phenyl-3, 5-Pyrazolidon aus dem Bernsteinsäureesterphenylhydrazid zu erhalten, aus dem sie durch Verseifen ebenso entstehen konnte, wie das genannte Pyrazolidon aus dem Malonsäureesterphenylhydrazid³⁾:



Diese Reaction führte jedoch nicht zum Ziele, indem durch ein unten zu besprechendes Zwischenproduct hindurch so der fünfgliedrige Ring, das α -Succinylphenylhydrazid, $CH_2 \cdot CO > N \cdot NHC_6H_5$, entstand.

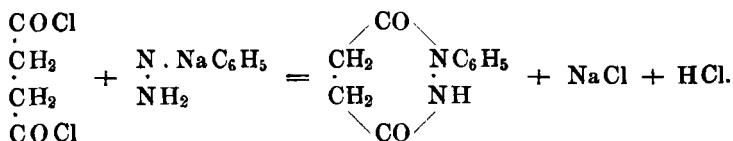
Die Aethoxylgruppe trat also nicht mit dem Wasserstoffatom des Aulinrestes, NHC_6H_5 , sondern des Ammoniakrestes NH aus.

Wir untersuchten dann die Einwirkung des Succinylchlorids auf Natriumphenylhydrazin und erhielten auf diese Weise unter Entwicklung von Salzsäure die gesuchte Verbindung:

¹⁾ Emil Fischer und Fr. Passmore, diese Berichte XXII, 2734. Freund und Goldsmith, diese Berichte XXI, 2462.

²⁾ B. Hötte, Journ. für prakt. Chem. [2] 35, 293.

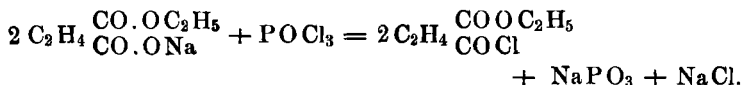
³⁾ Michaelis und Burmeister, diese Berichte XXV, 1502.



Das β -Succinylphenylhydrazid oder das 1-Phenyl-3,6-*o*-Piperazon ist eine schön krystallisierende, sehr reaktionsfähige Verbindung von durch den Imidrest bedingtem sauren Charakter.

Bernsteinsäureesterchlorid, $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{COCl} \end{array}$.

In Verfolg unserer ersten Versuchsreihe zur Darstellung des β -Succinylphenylhydrazids mussten wir zunächst das noch nicht bekannte Bernsteinsäureesterchlorid erhalten, um mittelst desselben das Bernsteinsäureesterphenylhydrazid zu gewinnen. Dieses Chlorid erhielten wir in guter Ausbeute durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ätherbernsteinsaures Natrium, $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{COONa} \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$, das nach der Methode von Heintz¹⁾ durch Kochen einer absolut alkoholischen Lösung von Bernsteinsäureanhydrid mit Soda dargestellt wurde²⁾. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



Zur Ausführung wurden 30 g des ätherbernsteinsauren Natriums in einem Fractionskolben allmählich und unter Abkühlen mit 15 g Phosphoroxychlorid versetzt, nach Beendigung der sehr lebhaften Reaction noch eine Zeit lang auf dem Wasserbade erwärmt und alsdann der flüchtige Theil des Kolbeninhalts im luftverdünnten Raume abdestillirt.

Das fast farblose Destillat fractionirten wir im luftverdünnten Raume, wobei unter 90 mm Druck bei 144° das reine Chlorid überdestillirte. Aus 30 g des ätherbernsteinsauren Salzes erhielten wir 10.8 g des Chlorides.

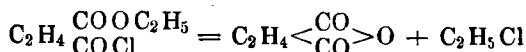
Die Analyse desselben ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	43.7	43.5 pCt.
H	5.4	5.5 >
Cl	21.6	21.8 >

¹⁾ Jahresbericht für Chem. 1859, 280.

²⁾ Wir haben dasselbe auch in genügender Reinheit von Kahlbaum bezogen.

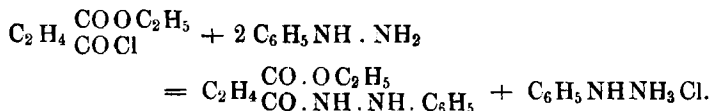
Das Bernsteinsäureesterchlorid, $C_2H_4 \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COCl \end{matrix}$, bildet eine farblose, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die sich mit kaltem Wasser erst allmählich und bei starkem Schütteln zersetzt. Es riecht stechend und raucht etwas an der Luft. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zerfällt es grösstentheils in Bernsteinsäureanhydrid und Chloräthyl:



und auch bei vermindertem Druck tritt diese Zersetzung im geringen Grade gegen Ende der Destillation stets auf, indem sich etwas Bernsteinsäureanhydrid im Kühlrohr ansetzt.

Bernsteinsäureesterphenylhydrazid, $C_2H_4 \begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ CONHNHC_6H_5 \end{matrix}$.

Diese Verbindung entsteht leicht durch Umsetzung von 1 Mol. des beschriebenen Esterchlorides mit 2 Mol. Phenylhydrazin,



14 g des Bernsteinsäureesterchlorides wurden in absolut ätherischer Lösung allmählich mit einer ebensolchen Lösung von 18.5 g Phenylhydrazin versetzt, vom reichlich ausgeschiedenen salzsauren Phenylhydrazin abfiltrirt und das ätherische Filtrat abdestillirt. Es hinterblieb ein dickes, röthlich gefärbtes Oel, das sich beim Kochen mit Wasser grösstentheils löste. Aus dem Filtrat schieden sich reichlich weisse Nadeln ab, die der Analyse zufolge die gesuchte Verbindung darstellten.

	Berechnet	Gefunden	
C	61.02	61.38	— pCt.
H	6.77	6.94	— >
N	11.86	11.82	12.03 >

Das Bernsteinsäureesterphenylhydrazid schmilzt bei 107° , ist leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser und in Aether. Es reducirt Fehling's Lösung beim gelinden Erwärmen und zeigt deutlich die Bülow'sche Reaction.

Löst man das Esterhydrazid in wenig verdünnter Kalilauge unter Erwärmen auf, lässt erkalten und versetzt mit Salzsäure, so scheiden sich nach einiger Zeit farblose Nadeln ab, die bei 137° schmelzen. Diese zeigten jedoch nicht die Zusammensetzung eines Succinylphenylmonohydrazids, sondern enthielten ausserdem die Elemente von $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser.

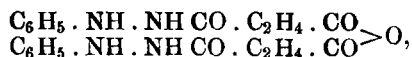
	Berechnet	Gefunden	
C	60.30	60.10	60.26 pCt.
H	5.52	5.75	5.82 »
N	14.07	13.57	13.60 »

Die Verbindung entspricht diesen Zahlen zufolge 2 Molekülen Bernsteinsäurephenylhydrazid weniger 1 Molekül Wasser. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser und reducirt Fehling's Lösung bereits nach einiger Zeit in der Kälte. Beim Umkrystallisiren wurde gewöhnlich die unveränderte bei 137° schmelzende Verbindung erhalten, mitunter aber noch ein Körper der bei 158° schmolz. Dieser bildete sich immer beim Erhitzen der Verbindung auf 170° und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Wasser. Es wurde also so ein Körper erhalten, der nahezu denselben Schmelzpunkt zeigte, wie das von Hötte¹⁾ durch Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid und Phenylhydrazin erhaltene α -Succinylphenylhydrazid $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{matrix} > \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$, das nach Hötte bei 155° schmilzt. Auch die Analyse wies auf ein Succinylphenylhydrazid hin.

	Berechnet	Gefunden
C	63.16	63.8 pCt.
H	5.26	5.4 »
N	14.70	14.8 »

Zur directen Vergleichung stellten wir uns die Hötte'sche Verbindung dar und fanden in der That den Schmelzpunkt 155° bestätigt. Wir beobachteten jedoch, dass das α -Succinylphenylhydrazid beim Erhitzen in schönen breiten, weissen Blättern sublimirt und dass diese sublimirte Verbindung den von uns beobachteten Schmelzpunkt 158° besitzt. Zur weiteren Bestätigung der Identität beider Verbindungen stellten wir aus beiden nach der Vorschrift von Hötte durch Zusatz einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Natrium zu der alkoholischen Lösung der Verbindung und Hinzufügen von wenig Salzsäure die Nitroverbindung dar. In der That wurden so (nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol) in beiden Fällen identische Verbindungen vom Schmelzpunkt 83—84° erhalten.

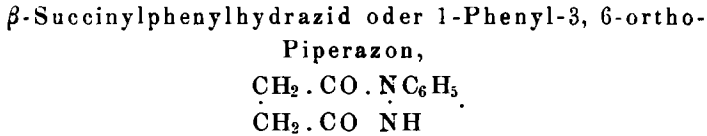
Danach ist die bei 137° schmelzende Verbindung wahrscheinlich ein Anhydrid des Bernsteinsäurephenylhydrazids:



das beim Erhitzen unter Verlust von 1 Molekül Wasser in α -Succinylphenylhydrazid übergeht.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 35, 293.

Das Bernsteinsäureesterphenylhydrazid liefert also beim Verseifen keinen sechsgliedrigen, sondern einen fünfgliedrigen Ring.



6 g Natrium wurden in Natriumphylhydrazin übergeführt, dieses unter Benzol gepulvert und in einem Kolben mit 42 g in Benzol gelösten Succinylchlorids unter Abkühlen in etwa 3 Antheilen versetzt, Anfangs trat eine ziemlich starke Erwärmung (bis zum Sieden des Benzols) ein, dann erfolgte keine merkliche Reaction mehr. Es wurde nun der Kolbeninhalt auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, wobei eine lebhaft Salzsäureentwicklung eintrat, die bald geringer wurde, aber gegen 80 Stunden lang deutlich wahrgenommen werden konnte. Der ausgeschiedene feste Kuchen wurde abfiltrirt, erst mit Benzol, dann mit Alkohol gewaschen und zuletzt zur Entfernung des Chlornatriums in einer Reibschale mit Wasser zerrieben¹⁾. Das hinterbleibende, längere Zeit mit Wasser gewaschene Pulver wurde darauf in heissem Wasser gelöst und von wenig ungelöst gebliebener harziger Substanz abfiltrirt. Beim Erkalten schieden sich farblose Blättchen in reichlicher Menge aus, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Wasser chlorfrei waren. Dieselben entsprachen der Formel eines Succinylphenylmonohydrazids $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2, \text{N}_2\text{H}\text{C}_6\text{H}_5$.

	Berechnet		Gefunden	
C	63.16	63.14	63.30	— pCt.
H	5.26	5.31	5.40	— »
N	14.70	14.68	14.70	14.70 »

Die Verbindung schmolz bei 199° und war also isomer mit dem von Hötte dargestellten α -Succinylphenylhydrazid. Da sich aus dem Bernsteinsäurechlorid durch Ersatz der Chloratome durch den Hydrazinrest $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}$ nur zwei Structurisomere ableiten lassen, das eine aber die eben angeführte Hötte'sche Verbindung ist, so bleibt für die

von uns dargestellte Verbindung nur die Formel $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \end{array}$

übrig.

Das 1-Phenyl-3, 6-ortho-Piperazon, wie man diesen Körper rationell benennen muss, krystallisirt aus verdünnter wässriger Lösung

¹⁾ In dem abfiltrirten Benzol waren nur geringe Mengen des β -Succinylphenylhydrazins enthalten.

in sehr schön ausgebildeten völlig durchsichtigen Blättchen, reducirt Fehling's Lösung beim Erhitzen und zeigt die Bülow'sche Reaction nicht mehr, indem die Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch chromsaures Kalium nicht mehr roth, sondern nur gelblich gefärbt wird, während das α -Succinylphenylhydrazid die genannte Reaction sehr deutlich giebt. Das Piperazon ist schwer löslich in kaltem Wasser und auch in siedendem Alkohol, leicht in heissem Wasser und in heissem Eisessig. In wässrigen Alkalien, auch Ammoniak, ist es leicht löslich, während sich das α -Succinylphenylhydrazid in alkalischem Wasser wenig mehr löst als in reinem Wasser. Eine Nitrosoverbindung bildet es nicht mehr. In diesen Eigenschaften entspricht es durchaus dem analog constituirten von Hötte dargestellten β -Phталylphenylhydrazid.

Ob die Bildung des Piperazons aus Succinylchlorid und Natriumphenylhydrazin direct erfolgt oder, wie nicht unwahrscheinlich, das Umsetzungsproduct eines Succinylphenylhydrazidchlorids oder das Einwirkungsproduct von Succinylchlorid auf erst gebildetes Succinylphenyldihydrazid $C_2H_4(CONHNHC_6H_5)_2$ darstellt, müssen weitere Versuche entscheiden.

1-Phenyl-2-Acetyl-3,6-ortho-Piperazon, $\begin{matrix} CH_2 \cdot CO \cdot N C_6H_5 O \\ CH_2 \cdot CO \cdot N C_2H_5 O \end{matrix}$

Erhitzt man das Piperazon mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid bis die farblose Lösung sich zu bräunen beginnt und versetzt nach dem Erkalten mit Alkohol, so scheidet sich schon beim Stehen die Acetylverbindung in farblosen Blättchen aus.

	Berechnet	Geunden
C	62.07	62.22 pCt.
H	5.17	5.04 >
N	12.07	12.13 >

Die Verbindung bräunt sich bei 172° , schmilzt bei 179° und ist sehr schwer löslich auch in heissem Wasser, leichter in Alkohol. Auch von verdünntem Alkali wird sie in der Kälte nicht gelöst, wohl aber unter Zersetzung in der Hitze. Dementsprechend reducirt sie Fehling's Lösung beim Erhitzen.

Die weitere Untersuchung des β -Succinylphenylhydrazids behalten wir uns vor.

Rostock, den 10. August 1892.