

178. J. H. Ziegler und M. Locher: Ueber die Condensationsproducte der secundären Hydrazine mit Dioxyweinsäure.

(Eingegangen am 5. März; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Bei dem Studium der Hydrazinderivate der Dioxyweinsäure haben wir unsere Arbeit auch auf diejenigen der secundären Hydrazine ausgedehnt. Obgleich auch diese Untersuchungen noch keinen vollständigen Abschluss gefunden haben, so wollen wir doch die gewonnenen Resultate hier kurz zusammenstellen.

Als Ausgangsmaterial diente uns das am bequemsten rein zu beschaffende Diphenylhydrazinchlorhydrat.

Monocondensationsproduct.

Mehrere Versuche, dasselbe darzustellen, haben bis jetzt zu keinem ganz befriedigenden Resultate geführt. 30 g dioxyweinsaures Natron wurden in 120 cc Salzsäure (18 pCt.) und 200 cc Wasser gelöst und langsam mit einer Lösung von nur 10 g salzsaurem Diphenylhydrazin in 1 L Wasser bei gewöhnlicher Temperatur versetzt. Nach 2tägigem Stehen wurde der gebildete bräunliche Niederschlag filtrirt. Er erwies sich als aus zwei Körpern bestehend, einem in Alkohol leicht löslichen und einem nur in der Wärme löslichen. Der letztere wurde als das Dicondensationsproduct identificirt, während der erstere wegen seiner grossen Löslichkeit in Alkohol und seiner leichten Zersetzlichkeit nicht charakterisirt werden konnte. Um ihn krystallisirt zu erhalten, lösten wir den bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Niederschlag kalt in Benzol. Durch fractionirte Fällung mit Ligroin, wobei zuerst schmutzig grünblaue Niederschläge resultirten, gelang es schliesslich, aus dieser Lösung ein gelbes mikrokrySTALLINISCHES Präcipitat zu gewinnen. Dasselbe färbt sich an der Luft bald grün bis blau. In Alkohol, in dem es leicht löslich, geht es ebenfalls bald in einen blauen Farbstoff über; besonders auf Zusatz von Chloranil. Beim Erhitzen im Capillarrohr wird die Substanz bei ca. 100° blau, sintert nach und nach zusammen und schmilzt bei 157—159° unter vollständiger Zersetzung. Wir haben noch keine genau stimmenden Zahlen erhalten. Mit Methyl- und Aethylphenylhydrazin entstehen unter ähnlichen Bedingungen roth- und blauviolette Farbstoffe. Die weitere Untersuchung bleibt vorbehalten.

Dicondensationsproduct.

Zur Darstellung dieses Körpers werden 10 g dioxyweinsaures Natron in 40 cc Salzsäure mit einer Lösung von 20 g salzsaurem Diphenylhydrazin in 500 cc Wasser vermischt und unter Umschütteln auf dem Wasserbad erwärmt. Hierbei erfüllt sich die Flüssigkeit mit

kleinen gelben Nadeln, die sich an der Luft leicht oberflächlich grünlich färben. Die Ausbeute ist eine sehr gute.

Zur Reinigung wird die Substanz in heissem Alkohol gelb und und durch Wasserzusatz bis zur beginnenden Trübung gefällt. Sie krystallisirt dann in gelblichen Blättchen aus. Bei langsamem Umkrystallisiren aus concentrirtem Alkohol wurde sie in stark glänzenden, messbaren prismatischen Formen erhalten. In Chloroform und Eisessig ist sie leicht löslich, schwer löslich in Benzol, ganz unlöslich in Wasser. Sie schmilzt bei 177° unter Zersetzung.

Die Analysen führen zu der Formel $C_{28}H_{22}N_4O_4$.

I. 0.1934 g Substanz gaben 0.0967 g Wasser und 0.4925 g Kohlensäure.

II. 0.630 » » » 0.0738 » » » 0.4192 » »

III. 0.2432 » » » 0.1019 » » » 0.6217 » »

IV. 0.1511 g Substanz gaben 16 ccm Stickstoff bei 16° Temperatur und 737.6 mm Barometer.

V. 0.1247 g Substanz gaben 13.4 ccm Stickstoff bei 16° Temperatur und 736 mm Barometer.

	Berechnet	Gefunden				
	für $C_{28}H_{22}N_4O_4$	I.	II.	III.	IV.	V.
C	70.29	69.44	70.12	69.73	—	— pCt.
H	4.60	5.52	5.03	4.64	—	— ,
N	11.72	—	—	—	—	— ,
O	13.39	—	—	—	11.97	12.12 ,
	100.00					

Die Alkalisalze der neuen Säure sind in Wasser leicht löslich. Das Natriumsalz krystallisirt aus concentrirter, wässriger Lösung in rosettenförmig gruppirten Nadeln, aus verdünntem Alkohol in schönen Blättchen. Das Kupfersalz bildet einen gelbgrünen, das Bleisalz einen weissen Niederschlag.

Das Silbersalz, erhalten durch Färbung des neutralen Ammoniaksalzes mit Silbernitrat ist frisch gefällt weiss, am Lichte färbt es sich rasch gelb, dann braun. In Wasser ist es ganz unlöslich.

0.3492 g Substanz gaben 0.1064 g Silber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	31.21	30.47 pCt.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Säure mit rother Farbe, die nach einigem Stehen in Grün umschlägt. Charakteristische Reactionen giebt dieselbe beim Schmelzen mit mehrwerthigen Phenolen. So liefert Resorcin damit unter lebhafter Reaction eine schön carmoisinrothe Schmelze, die in Wasser löslich ist und auf Zusatz von Natronlauge blau wird. Hydrochinon giebt unter den gleichen Umständen eine grüne, Pyrogallol eine blaue, in Alkohol mit violettblauer Farbe lösliche Schmelze.

Bromirung. Die Säure kann sehr leicht bromirt werden. Giebt man in ihre Lösung in Eisessig etwas mehr als die für 4 Atome berechnete Menge Brom und erwärmt dann auf dem Wasserbade, so verschwindet die gelbe Farbe und nach Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung scheidet sich das bromirte Product nach einiger Zeit in hellen, glänzenden Blättchen aus. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist die Verbindung rein. Bei dieser Reaction tritt das Brom, wie aus der beistehenden Analyse hervorgeht, in ähnlicher Weise, wie dies bei Diphenylamin beobachtet worden ist¹⁾, in den Kern ein.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{28}H_{22}N_4O_4Br$	$C_{28}H_{13}N_4O_4Br$	
C	42.10	42.32	41.85 pCt.
H	2.76	2.25	2.76 „

Anhydrid.

Erhitzt man die Säure mit einem Ueberschuss von Acetanhydrid, so geht sie mit rother Farbe in Lösung und beim Erkalten scheiden sich prachtvolle, rubinrothe, wohlausgebildete Prismen mit grünem Flächenschimmer aus, die zerrieben ein prächtig feuerrothes Pulver darstellen. Zur Analyse wurden dieselben aus Eisessig umkrystallisirt.

I. 0.2678 g Substanz gaben 0.1104 g Wasser und 0.7143 g Kohlensäure.

II. 0.1922 g Substanz gaben 21.8 ccm Stickstoff bei 16° Temperatur und 723 mm Barometer.

	Ber. für O	$\begin{matrix} CO \cdot C : N_2(C_6H_5)_2 \\ CO \cdot C : N_2(C_6H_5)_2 \end{matrix}$	Gefunden	
			I.	II.
C	73.04		72.74	— pCt.
H	4.35		4.58	— „
N	12.19		—	— „
O	10.43		—	12.56 „
	100.00			

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit grasgrüner Farbe, welche beim Erwärmen noch bei 100° beständig ist. Mit Phenol und salpetriger Säure giebt die schwefelsaure Lösung der Liebermann'schen Reaction ähnliche Farbenerscheinungen. Während das Anhydrid durch Alkalien leicht wieder in die Säure zurückgeführt werden kann, scheidet es sich beim Eingiessen seiner Lösung in concentrirte Schwefelsäure in Wasser unverändert aus.

Bei der Schmelzpunktbestimmung beginnt der Körper sich bei circa 190° zu bräunen, sintert über 200° langsam zusammen und schmilzt genau bei 222°.

¹⁾ Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 132, 160; Gnehm, diese Berichte VIII, 926.

Am leichtesten lässt er sich aus Eisessig, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff umkrystallisiren.

Einwirkung von Ammoniak auf das Anhydrid.

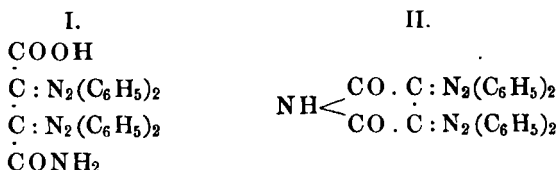
Leitet man in die Lösung von 1 g Anhydrid in 25 ccm Chloroform unter Erwärmen überschüssiges, trockenes Ammoniakgas ein, so wird die Anfangs dunkelrothe Lösung nach und nach entfärbt und hinterlässt nach Abdunsten des Chloroforms die neue Verbindung in farblosen Rhomboëdern.

Eine Verbrennung lieferte folgende Werthe:

0.2329 g Substanz gaben 0.01173 g Wasser und 0.6010 g Kohlensäure.

	Ber. für $C_{28}H_{23}N_5O_3$	Gefunden
C	70.44	70.37 pCt.
H	4.81	5.04 »

Darnach kommt der Substanz eine von den zwei folgenden Formeln zu:



Welche von beiden thatsächlich die richtige ist, können wir noch nicht mit voller Sicherheit entscheiden, indessen scheinen uns verschiedene Gründe zu Gunsten der Imidformel zu sprechen, wie der bei 191 — 192° liegende Schmelzpunkt der Verbindung, der nach Analogie mit den Verbindungen der Bernsteinsäure sonst bedeutend höher liegen müsste, ferner ihre Unlöslichkeit in Kali- und Natronlauge, wogegen die Entwicklung von Ammoniak beim Erwärmen mit den genannten Reagentien eher auf die Formel I hinweist, ebenso ihre Unlöslichkeit in starkem Alkohol. Das Destillat von der Zinkstaubdestillation erzeugt auf einem Fichtenspahn die rothe Pyrrolreaction.

Zum Schlusse bemerken wir, dass wir auch die Sulfosäure des secundären Hydrazins dargestellt und in den Kreis unserer Untersuchung gezogen haben.

Zürich und Genf, im Februar 1887.