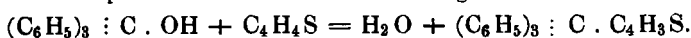


Analyse: Ber. Procente: C 84.66, H 5.52, S 9.82.
 Gef. » » 84.33, » 5.51, » 9.75.

Der Körper entsteht nach der Gleichung:



Die ausserordentlich leichte und glatte Bildung dieses Körpers beweist, dass die Schwierigkeiten, welche man bisher bei der Darstellung des entsprechenden Benzolderivates gefunden hat, nicht auf stereochemischen Ursachen beruhen, sondern nur auf der geringeren Reactionsfähigkeit des Benzols gegenüber dem Thiophen und auf der relativ leichten Spaltbarkeit des bisher hypothetischen Tetraphenylmethans. Denn die Raumerfüllungen des Benzols und Thiophens dürften wohl nicht von verschiedener Grössenordnung sein.

Das Benzol wirkt auf Triphenylcarbinol nach Hemilian erst bei höherer Temperatur ein und führt dann anstatt zum Tetraphenylmethan nur zu seinen Spaltungsproducten.

Ich bin indess mit weiteren Versuchen zur Darstellung des Tetraphenylmethans, sowie mit dem Studium der beschriebenen Thiophenverbindung und ihrer Homologen beschäftigt.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

318. Johannes Thiele und L. H. Wheeler: Umlagerung von Hydrazinen in *p*-Diamine.

[Mittheilung aus dem chem. Lab. d. kgl. Akad. der Wissenschaften zu München.]
 (Eingegangen am 27. Juni.)

Die Umlagerung aromatischer Hydrazine zu Diaminen unter dem Einfluss von Säuren ist bisher nur bei den Hydrazoverbindungen beobachtet worden, welche je nach ihrer Constitution sehr leicht die Benzidin- oder Semidinbildung erleiden. Es sind indessen auch einige primäre Hydrazine mit freier *p*-Stellung einer Umlagerung unter der Einwirkung von Mineralsäuren fähig, und zwar entstehen dabei ziemlich glatt *p*-Diamine.

Während aber Hydrazoverbindungen sich schon bei verhältnissmässig niederer Temperatur umlagern, ist bei den primären Hydrazinen nothwendig auf 200° zu erhitzen, wenn eine vollständige Umwandlung erreicht werden soll.

Man erhitzt das umzulagernde salzsaure Hydrazin mit etwa dem gleichen bis 3fachen Gewicht rauchender Salzsäure auf 180°, steigert die Temperatur ziemlich rasch auf 200° und erhält hier etwa 2 Stunden lang. Beim Oeffnen der Röhren ist etwas Druck vorhanden, da neben der Umlagerung auch in geringem Maasse eine Spaltung unter Bildung

von primärem Amin, Chlorammonium und Stickstoff einhergeht. Das Hydrazin ist, wenn man 200⁰ erreicht hatte, vollkommen verschwunden, aus dem Röhreninhalt ist ein grosser Theil des entstandenen Diamins als Chlorhydrat auskrystallisirt, der Rest kann leicht aus der Mutterlauge nach den üblichen Methoden gewonnen werden.

Verdünnte Schwefelsäure wirkt viel ungünstiger als rauchende Salzsäure, es bleibt ein grosser Theil des Hydrazins unverändert, ein anderer wird oxydirt, wie das Auftreten von schwefliger Säure beweist, und nur ein geringer Theil geht in *p*-Diamin über.

In geringem Maasse findet die Umlagerung auch statt, wenn man einfach das salzsaure Salz eines Hydrazins mit Wasser auf 200⁰ erhitzt.

Phenylhydrazin, in der eben beschriebenen Art mit Salzsäure behandelt, liefert neben wenig Ammoniak und Anilin ein Chlorhydrat, dessen Base nach dem Umkrystallisiren bei 140⁰ schmilzt. Durch die Lauth'sche und die Indaminreaction wurde dieselbe weiterhin als *p*-Phenylendiamin charakterisirt.

Analyse: Ber. Procente: N 25.92.

Gef. » » 25.95.

o-Phenylendiamin war nicht nachzuweisen.

Aus *p*-Tolylhydrazin sowohl wie β -Naphtylhydrazin, also aus Hydrazinen mit besetzter *p*-Stellung konnten keine Diamine erhalten werden; die Röhren öffneten sich unter starkem Druck, das Hydrazin war zersetzt und es fand sich neben Chlorammonium *p*-Toluidin resp. β -Naphtylamin vor.

Unsymmetrisches Methylphenylhydrazin, mit dem gleichen Gewicht rauchender Salzsäure auf 200⁰ erhitzt, verhält sich wie Phenylhydrazin, d. h. es wird Methyl-*p*-phenylendiamin gebildet, dessen salzsaures Salz durch Krystallisation aus Alkohol leicht in weissen Blättern aus dem Röhreninhalt isolirt wurde.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}N_2 \cdot 2HCl$.

Procente: N 14.36, Cl 36.41. *

Gef. » » 14.28, » 36.44.

Mit Eisenchlorid, dann mit Salzsäure und Schwefelwasserstoff gab das Salz die für Methyl-*p*-phenylendiamin charakteristische Roth- und dann Blaufärbung¹⁾.

Diphenylhydrazin, $(C_6H_5)_2N \cdot NH_2$, giebt nur unerspriessliche blaue Schmierien.

¹⁾ Bernthsen und Goske, diese Berichte 20, 930.