

Benzaldoxim-methyläther und α -Naphthylmagnesiumbromid.

5 g Oximäther wurden in die ätherische Lösung von 2 g Magnesium in 17.5 g α -Bromnaphthalin eingetrofft, die Flüssigkeit noch einige Zeit im Sieden erhalten und der Äther darauf vollkommen abdestilliert. Nachdem der Rückstand in bekannter Weise mit Wasser und Salzsäure behandelt war, wurde das in reichlichen Mengen gebildete Naphthalin der Flüssigkeit mittels Äther entzogen.

Die in der salzsauren, wäßrigen Flüssigkeit vorhandenen basischen Anteile wurden nach dem Neutralisieren mit Ammoniak mit Äther aufgenommen. Dieser Auszug hinterließ beim Abdestillieren des Lösungsmittels ein halbfestes Produkt, aus dem durch Wasserdampf α -Naphthylamin abgetrieben wurde, während ganz geringe Mengen eines basischen Öles zurückblieben.

Schließlich sei noch erwähnt, daß Ketoxime einigen orientierenden Versuchen zufolge nicht oder nur sehr schwer mit Magnesiumhalogenalkyl in Reaktion treten.

290. M. Busch und Richard Hobein: Über Triphenylhydrazin.

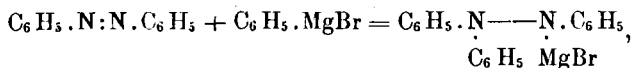
[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Universität Erlangen.]

(Eingeg. am 17. April 1907; mitget. in d. Sitzung von Hrn. J. Meisenheimer.)

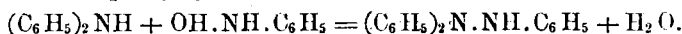
Die in der vorausgehenden Abhandlung mitgeteilte Beobachtung, daß in den Oximen und Oximäthern die Hydroxyl- bzw. Alkoxygruppe unter der Einwirkung von Magnesiumhalogenalkyl durch Alkyl ersetzt wird, führte zu einem entsprechenden Versuch mit Phenyl-hydroxylamin. Unsere Erwartung, auf dem angedeuteten Wege sekundäre Amine zu finden, erfüllte sich zwar nicht; das Ergebnis unseres Versuchs war aber um so interessanter, als sich zeigte, daß β -Arylhydroxylamin und Magnesiumhalogenaryl unter Bildung von Triarylhydrazinen mit einander in Reaktion treten können. So erhielten wir aus β -Phenyl-hydroxylamin und Phenylmagnesiumbromid das bisher noch unbekannte Triphenyl-hydrazin, so daß jetzt auch das letzte der vier möglichen phenylierten Hydrazine zugänglich ist.

Für den Bildungsmechanismus kommen zwei Möglichkeiten in Betracht: Entweder entsteht unter den obwaltenden Versuchsbedingungen

aus Phenylhydroxylamin intermediär Azobenzol, an welches sich dann die Magnesiumverbindung addiert:



oder Phenylhydroxylamin wird partiell zunächst in Diphenylamin übergeführt, das sich mit einer weiteren Molekel Phenylhydroxylamin zum Triphenylhydrazin kondensiert:



Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten vermögen wir heute nicht zutreffen, da es uns auch vorläufig nicht gelungen ist, das Triphenylhydrazin auf einem der gekennzeichneten Wege zu synthetisieren. Nach unseren Erfahrungen bei den Oximen und den schönen Untersuchungen von Wieland und Gambarjan¹⁾ dünkt uns der zweite Prozeß als der wahrscheinlichere. Daß andererseits unter den hier in Betracht kommenden Reaktionsbedingungen aber Azokohlenwasserstoff aus Arylhydroxylamin entstehen kann, zeigt der zum Schluß angeführte Versuch mit *p*-Chlorphenylhydroxylamin. Der in Frage stehende Prozeß verläuft übrigens keineswegs glatt, die Ausbeute an Triphenylhydrazin betrug bisher nur etwa 20% vom angewandten Phenylhydroxylamin.

Triphenyl-hydrazin gleicht in seinen Eigenschaften sehr dem durch die zitierte Arbeit von Wieland und Gambarjan näher bekannt gewordenen Tetraphenylhydrazin. Von konzentrierten Mineralsäuren wird es mit intensiver Färbung aufgenommen, wobei nach Ansicht der genannten Forscher Hydrolyse in Diphenylhydroxylamin und Anilin erfolgen sollte, andererseits wird durch die gleichen Agenzien auch die Umlagerung in monophenyliertes Benzidin bewirkt,



Zur Darstellung des

Triphenyl-hydrazins

haben wir uns des folgenden Verfahrens bedient: 4 g Magnesium werden mit 28 g Brombenzol in absolutem Äther in Lösung gebracht, dann läßt man tropfenweise eine ätherische Lösung von 4 g Phenylhydroxylamin einfließen. Die Reaktion verläuft sehr lebhaft, weshalb man unter Eiskühlung arbeitet. Nachdem die Operation beendet ist, wird die Flüssigkeit zur Zerlegung der Magnesiumverbindung mit Eiswasser durchgeschüttelt, angesäuert, der Äther abgehoben und die schön rot gefärbte, wäßrige Flüssigkeit nochmals mit Äther extrahiert.

¹⁾ Diese Berichte 39, 1499 [1906].

Die ätherischen Lösungen werden vereinigt, mit Natriumsulfat getrocknet und das Solvens zum größten Teil abdestilliert. Das zurückbleibende Öl lieferte beim Verdunsten des Äthers und Benzols (dem überschüssigen $C_6H_5 \cdot MgBr$ entstammend) einen dunkelbraunen Krystallbrei. Die Krystalle wurden durch Absaugen von dem dickflüssigen Öl getrennt und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Für die Analyse krystallisierten wir einen Teil nochmals aus Benzol-Petroläther um und erhielten so farblose, derbe Nadeln, die sich gegen 139° bräunen und bei 142° schmelzen. Die Substanz ist in Äthyl- wie Methylalkohol in der Wärme ziemlich leicht löslich, leicht auch in Äther und sehr leicht in Benzol.

0.2086 g Sbst.: 0.6353 g CO_2 , 0.1201 g H_2O . — 0.173 g Sbst.: 17.1 ccm N (20° , 733 mm).

$C_{18}H_{16}N_2$. Ber. C 83.15, H 6.15, N 10.77.

Gef. » 83.06, » 6.44, » 10.90.

Das Triphenylhydrazin ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, es zeigt keine basischen Eigenschaften, ist aber gegen Säuren sehr empfindlich. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich gelb; die Flüssigkeit wird dann bald grünlich, mißfarben und schließlich schmutzig violett. Eisessig löst ebenfalls zunächst gelb, beim Erwärmen schlägt die Farbe in grün und schließlich in violettrot um, während die Lösung beim Kochen fast farblos wird. (Umlagerung.)

Das Triphenylhydrazin gibt sich als sekundäres Amin zu erkennen, indem der Iminwasserstoff durch die Nitrosogruppe ersetzt werden kann. Man versetzt zu dem Zweck die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte alkoholische Lösung unter guter Kühlung mit Nitrit, wobei die Flüssigkeit sich violett und dann tief bordeauxrot färbt. Auf Wasserzusatz fällt das

Nitrosamin, $(C_6H_5)_2N \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$, in braunen, verfilzten Nadelchen aus; durch vorsichtiges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhielten wir rotbraune Nadeln, die bei 115° schmolzen und deutlich die Liebermannsche Reaktion gaben.

0.100 g Sbst.: 13 ccm N (18° , 746 mm).

$C_{18}H_{15}ON_3$. Ber. N 14.53. Gef. N 14.66.

Fügt man zur ätherischen Lösung des Hydrazins mit Salzsäure gesättigten Äther, so erhält man bei einiger Vorsicht ein mehr oder weniger grünlich gefärbtes, krystallinisches Produkt, in dem das Chlorhydrat vom

N-Phenyl-benzidin (*p*-Amino-*p'*-anilido-diphenyl),

$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$,

vorliegt. Zur Darstellung dieses Benzidins bewerkstelligt man die Umlagerung des Triphenylhydrazins am besten mittels alkoholischer

Salzsäure; trägt man in diese das Hydrazin ein, so färbt sich die Lösung zunächst intensiv dunkelgrün und wird dann blaugrün, während beim Erwärmen die Farbe mehr und mehr verschwindet, bis schließlich eine mißfarbig grünliche oder bräunliche Lösung resultiert. Mit Wasser scheidet sich nun ein grauweißer Niederschlag ab, aus dessen alkoholischer Lösung ein bräunliches Pulver anfiel, das sich unter dem Mikroskop als ein Haufwerk von runden Krystallaggregaten zu erkennen gab und unscharf gegen 136—137° schmolz. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure schwach violettrot, bei weniger reinem Produkt ist die Farbe intensiver. Durch die geringste Spur Nitrat oder Nitrit färbt sich die Lösung prachtvoll intensiv violettrot (permanganatähnlich), eine Reaktion, die ebenso empfindlich ist wie die bekannte Diphenylaminreaktion. Wenn hierdurch unsere Verbindung einerseits als Abkömmling des Diphenylamins gekennzeichnet ist, so läßt sie sich andererseits auch diazotieren, wodurch die angegebene Konstitution hinlänglich begründet erscheint.

0.086 g Sbst.: 8 ccm N (15°, 741 mm).

$C_{18}H_{18}N_2$. Ber. N 10.77. Gef. N 10.61.

Aus Mangel an Material wurde die Untersuchung hier abgebrochen, doch soll sie mit Beginn des Sommersemesters wieder aufgenommen werden.

p-Chlorphenyl-hydroxylamin und Phenylmagnesiumbromid.

Eine ätherische Lösung vorstehenden Hydroxylamins ließen wir unter Kühlung in eine gleiche Lösung von Phenylmagnesiumbromid (in großem Überschuß) eintropfen; die Reaktionsflüssigkeit wurde dann mit Wasser und Salzsäure behandelt und der Äther, nachdem er mit Natriumsulfat getrocknet war, abdestilliert. Aus dem dickflüssigen Rückstand kam nach längerer Zeit ein orange gefärbter Körper zur Krystallisation. Er löste sich ziemlich schwer in Methyl- wie Äthylalkohol und sehr leicht in Benzol. Aus Methylalkohol schießt die Verbindung in seidenglänzenden, gelben Nadeln an, die bei 184° schmolzen und sich als *p,p*-Dichlor-azobenzol, $Cl.C_6H_4.N:N.C_6H_4.Cl$, erwiesen.

0.1356 g Sbst.: 13 ccm N (19°, 743 mm).

$C_{12}H_8N_2Cl_2$. Ber. N 11.16. Gef. N 10.88.