

Der

Fluorenonoxim-acetylesther (Formel IV, S. 4258)

wurde zuerst von Wegerhoff¹⁾ durch Kochen von Fluorenonoxim mit Essigsäureanhydrid erhalten.

3 g Fluorenonoxim werden mit 20 g Essigsäureanhydrid 15 Minuten lang gekocht. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wird durch Abdampfen mit Alkohol auf dem Wasserbad entfernt. Zum Schluß wird aus wenig 96-prozentigem Alkohol krystallisiert. Nach zweimaligem Umkrystallisieren ist das Produkt rein.

Die Substanz krystallisiert in hellgelben Nadeln vom Schmp. 79° (nach Wegerhoff 76°). Sie ist in Alkohol leicht, in Benzol und Chloroform sehr leicht löslich.

0.1801 g Sbst.: 0.4979 g CO₂, 0.0803 g H₂O. — 0.3852 g Sbst.: 20.4 ccm N (20.5°, 745 mm).

C₁₅H₁₁NO₂. Ber. C 75.93, H 4.70, N 5.92.

Gef. » 75.41, » 4.98, » 5.88.

Die vorstehend beschriebenen Abkömmlinge des Fluorenonoxims werden von konzentrierter Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe aufgenommen. Aus der schwefelsauren Lösung scheiden sie sich bei starkem Verdünnen mit Wasser wieder ab.

Stuttgart, Laboratorium für Reine und Pharmazeutische Chemie an der Technischen Hochschule.

605. Heinrich Wieland: Zur Kenntnis der tertiären aromatischen Hydrazine und Amine. (III)²⁾.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1907.)

Im Jahrgang 1906 dieser Zeitschrift habe ich gemeinschaftlich mit S. Gambarjan über Versuche berichtet, das β -Diphenylhydroxylamin, (C₆H₅)₂N.OH, darzustellen. Die Oxydation des Diphenylamins gab nicht das gewünschte Resultat, wir erhielten vielmehr in glatter Reaktion Tetraphenylhydrazin. Die nähere Untersuchung dieser Substanz zeigte nun, daß wir durch ihre Bildung aus Diphenylamin nicht allzu weit von unserem Ziel abgelenkt worden waren, denn beim Zusammenbringen mit Säuren fand eine überraschend leichte hydrolytische Lösung der Stickstoffbindung statt, bei der außer dem stets

¹⁾ Wegerhoff, Ann. d. Chem. **252**, 36 [1888].

²⁾ I und II siehe diese Berichte **39**, 1499 und 3036 [1906].

isolierten Diphenylamin das gesuchte Diphenylhydroxylamin oder ein ihm nahe verwandter Stoff entstanden sein mußte; im Falle der Zersetzung durch Chlorwasserstoff ließ sich diese zweite Molekülhälfte, umgelagert, als Chlordiphenylamin isolieren. Als besonders charakteristische Begleiterscheinungen dieser Säurespaltungen traten stets äußerst intensive Färbungen auf, die wir bei der Leichtigkeit der Spaltung auf die Beteiligung jener zweiten Hälfte zurückführten, ohne daß wir jedoch über ihre Natur irgend welche Vermutungen äußerten.

1. Kapitel Tetraphenyl-hydrazin und Tetratolyl-hydrazin.

Die Weiterführung der Untersuchung, an der sich Hr. Dr. Gambarjan nicht mehr beteiligen konnte, zeigte nun, daß unsere Auffassung, die Farberscheinungen seien eine Folge der Zerlegung des Hydrazinmoleküls, nur bedingt richtig ist; der gespaltene Komplex enthält zwar, entsprechend unserer Annahme, einen farbgebenden Anteil, allein die primären Färbungen, die beim Zusammenbringen der Hydrazine mit Säuren auftreten, bauen sich auf dem in seiner Zusammensetzung unveränderten Molekül des Hydrazins auf. Das Tetraphenylhydrazin selbst erwies sich als wenig geeignetes Ausgangsmaterial, weil es mit erstaunlicher Geschwindigkeit der Benzidin-Umlagerung¹⁾ anheimfällt, die so eine unwillkommene Konkurrenz für die in Betracht kommenden Reaktionen bildet. Dagegen erlaubte das Tetra-*p*-tolylhydrazin, von dem auch schon in der erwähnten Arbeit die Rede ist, ein eingehendes Studium des Problems.

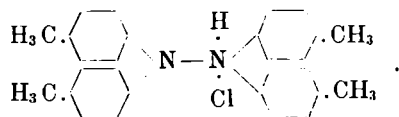
Tetratolylhydrazin gibt in indifferenten Lösungsmitteln mit wasserfreier Salzsäure und Schwefelsäure sofort eine prachtvoll dunkelviolette Färbung. Arbeitet man in Aceton, Chloroform oder Acetylentetrachlorid, worin der farbige Stoff sich löst, so beobachtet man auch bei stärkster Kühlung nach wenigen Minuten einen Umschlag der Farbe über Rot nach Braungrün; die Lösung enthält jetzt keine Spur von Tetratolylhydrazin mehr. Läßt man dagegen die Reaktion in Äther oder Benzol vor sich gehen, so fällt der violette Körper aus; man kann ihn von der Lösung trennen, durch Waschen reinigen, und erhält aus ihm bei der Zersetzung mit Wasser, oder rascher mit Alkali, neben der Mineralsäure unverändertes Tetratolylhydrazin zurück. Bei der außerordentlichen Veränderlichkeit dieser Additionsprodukte ist ihre Reinigung nicht möglich gewesen, jedoch lassen die Analysen keinen Zweifel darüber, daß in den farbigen Niederschlägen je ein Molekül Säure mit einem Molekül Hydrazin verbunden ist. Wir haben es also mit violetten Salzen des an und für sich farblosen Tetratolylhydrazins zu tun.

¹⁾ Vergl. die zitierte Arbeit S. 1503.

Diese zuerst gemachte Beobachtung konnte nun experimentell erweitert werden durch die Untersuchung andersartiger Additionsprodukte. Es zeigte sich nämlich, daß nicht nur Säuren addiert werden, sondern ganz allgemein Komplexe von negativem Charakter, namentlich halogenhaltige, so die Halogene Chlor, Brom selbst und dann weiter eine Reihe von Metalloid- und Metallchloriden, wie Phosphorpentachlorid, Thionylchlorid, Antimonpentachlorid, Zinntetrachlorid, Eisen-, Aluminium- und Zinkchlorid. Alle diese Additionsprodukte, die sich beim Vermischen der gelösten Komponenten sofort bilden, besitzen die gleiche tief violette Farbe, wie die Salze; durch Wasser oder Alkalien werden sie in unverändertes Tetratolyhydrazin und die Zersetzungsprodukte des anorganischen Partizipienten gespalten; sie sind zum größten Teil schön krystallisiert und bilden in ihrer Beständigkeit ungefähr die in der Aufzählung gegebene Reihe. Es sei hier hervorgehoben, daß es sich in diesen Verbindungen um direkte Additionsverbindungen von salzartiger Natur, nicht aber um Doppelsalze handelt.

Die Konstitutionsfrage.

Bei der Diskussion über die Natur der skizzierten Anlagerungsprodukte muß in allererster Linie ihre Farbe berücksichtigt werden. Denn obwohl bis jetzt eine normale Salzbildung beim tertiären, aromatisch substituierten Stickstoff nicht beobachtet worden ist, könnte hier im Hydrazin durch die Paarung zweier solcher Stickstoffatome die Basizität des Moleküls soweit gehoben sein, daß ein Säuremolekül zum Ammoniumsalz addiert werden könnte:



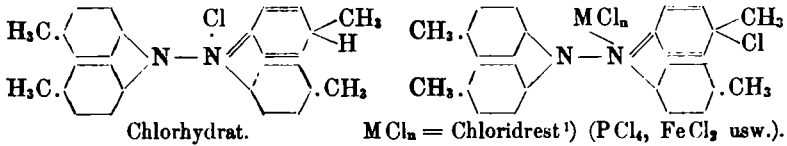
Ein solches Salz könnte aber nach allem, was wir über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbe wissen, nicht farbig sein. Es bleibt also nur die Annahme einer Konstitutionsänderung übrig. Da wäre vielleicht zuerst an eine Addition an die beiden Stickstoffatome zu denken, die zu einem Azokörper mit zwei fünfwertigen



Stickstoffatomen von der Form $(\text{To}^1)_2\text{N} = \text{N}(\text{To})_2$ führen würde. Durch die Art der Zerlegung des Bromderivats und durch Tatsachen, die im 2. Kapitel zur Sprache kommen, wird eine derartige Formel ausgeschlossen. Wenn wir also nicht ein ganz neuartiges Beispiel von »Halochromie« in dem vorliegenden Fall sehen wollen, so finden wir

¹⁾ To bezeichne den *p*-Tolylrest.

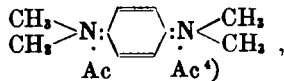
die plausibleste Erklärung der Konstitution in der Annahme einer chinoiden Umlagerung und kommen so zu folgendem Ausdruck für die Struktur der violetten Additionsprodukte des Tetratolyhydrazins:



Mit dieser Konstitution ist die ganze Reihe der neuartigen Substanzen als Salze quartärer Imoniumbasen aufzufassen, die halbseitig chinolartigen Charakter besitzen. Nach den Untersuchungen von Bamberger, Zincke und Auwers sind aber die einfachen Chinole

farblos, d. h. die Kombination $\overset{\text{O}}{\text{C}}:\text{C}:\overset{\text{O}}{\text{C}}:\text{C}:\text{C}$ an und für sich genügt nicht, um Teile des sichtbaren Spektrums zu absorbieren. Nun hat jedoch R. Willstätter²⁾ mit mehreren Schülern in seinen schönen Untersuchungen über Chinonimine gezeigt, daß die gebräuchlichen Anschauungen über die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe, auf das System $\text{.N}:\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle:\text{N.}$ angewandt, vollkommen versagen.

Während das Chinondiimin selbst und seine Salze farblos sind, erhebt sich der Farbcharakter der Salze in den alkylierten Derivaten und schwillt schließlich in den violetten quartären Imoniumsalzen, die durch Oxydation des Tetramethyl-*p*-phenylendiamins³⁾,



entstehen, zu außerordentlicher Intensität an, ohne daß sich unsere schematische Darstellung vom Wesen der Bindungsverhältnisse ändert. Den gleichen unerklärlichen Sprung in den Absorptionsqualitäten finden wir in der Triphenylmethanreihe⁵⁾ beim Übergang des orangegelben

¹⁾ Über die Verteilung von MCl_n und Cl läßt sich nichts aussagen; bei der größeren Affinität der Metalloid- und Metallchloridreste zum Stickstoff erscheint die gegebene als die wahrscheinlichste.

²⁾ Vergl. z. R. Willstätter und Pfannenstiel, diese Berichte **38**, 2246 [1905].

³⁾ Wurster und Schlobig, diese Berichte **12**, 1807 [1879]. A. Bernthsen, Ann. d. Chem. **251**, 591.

⁴⁾ Ac = Säurerest.

⁵⁾ Vergl. A. v. Baeyer und V. Villiger, diese Berichte **37**, 2868 [1904].

Fuchsonimintypus $>C:\langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle:NH$ in den der tief farbigen Imoniumsalze, der Fuchsinfarbstoffe $>C:\langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle:NH, HAc.$

Die kurz angedeuteten Dissonanzen führen nach dem Vorgang R. Willstätters unabweisbar zu der Konsequenz, daß das chinoide Molekül in den beiden Gruppen gleich konstituierter, optisch total divergierender Verbindungen sich in verschiedenen Zuständen befinden muß, eine Verschiedenheit, die man sich, wie A. v. Baeyer¹⁾, durch geänderte Bindungsart (Carboniumbindung) oder in einer abnorm starken Beeinflussung der molekularen Schwingungsverhältnisse durch den Vorgang der Salzbildung, klar machen kann.

Jedenfalls scheinen mir die gegebenen Ausführungen zu genügen, um darzutun, daß die angenommene chinoide Struktur der beschriebenen violetten Salze sich auf der Grundlage bekannter Analogien erhebt, durch die die Beziehungen der sicherlich farblosen, einfachen Chinolimine $.N:\langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle \begin{matrix} R \\ CH_3 \end{matrix}$ zu den hier behandelten, intensiv farbigen Chinolimoniumsalzen beleuchtet werden.

Der Inhalt dieser Erörterungen erstreckt sich auch auf die chinoide Auffassung der Triphenylcarbinolsalze, für die Gombert²⁾ neuerdings eine Lanze gebrochen hat. Die Chinolformel $>C:\langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle \begin{matrix} Ac \\ R \end{matrix}$ allein vermag in keiner Weise die intensive Farbe, beispielsweise der v. Baeyerschen Trihalogen-Doppelsalze³⁾ zu erklären. Vielmehr müßte die Grundsubstanz $>C:\langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$ als Ketochlorid eines (orangefarbenen) Fuchsons schwächere Farbe als dieses besitzen. Also selbst wenn die chinoide Konstitution bewiesen wäre, könnte man auf eine »halochrome« Farbverstärkung im Sinne der v. Baeyerschen Carboniumvalenz, etwa nach dem Schema $>C:\langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$, nicht verzichten.

Eine Stütze für die angenommene Konstitution der farbigen Additionsprodukte scheint mir ferner durch die Wahrnehmung geliefert zu werden, daß Tetraphenylhydrazin selbst eine weit geringere Neigung zur Addition zeigt, als die Tolyilverbindung; zwar bilden sich auch hier farbige (grüne) Additionsprodukte, jedoch viel langsamer und weniger leicht. Wie in der Reihe der einfachen Chinole selbst, scheint auch hier die Methylgruppe in *p*-Stellung die Stabilität der Chinolform hervorragend zu begünstigen.

¹⁾ Diese Berichte 38, 570 [1905].

²⁾ Diese Berichte 40, 1847 [1907].

³⁾ Diese Berichte 38, 570 [1905].

Von Bedeutung ist außerdem die Existenz eines Additionsproduktes an den unveränderten Amintypus, eines Perjodids, das sich in Farbe und Eigenschaften von Grund aus von den violetten Körpern unterscheidet. Es besitzt die Farbe des assoziierten gelösten Jods und zeigt keine der Reaktionen, die die violette Reihe auszeichnen. In ihm sind 5 Atome Jod direkt angelagert.

Die Reaktionen der farbigen Additionsprodukte.

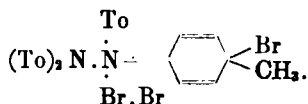
Als Chinonderivate werden die violetten Salze ziemlich leicht reduziert. Am besten läßt sich dies mit einer Zinnchlorürlösung zeigen. Durch sie wird das violette Chlorhydrat, das man bequem aus einer ätherischen Tetratolyhydrazinlösung durch Schütteln mit stark gekühlter konzentrierter Salzsäure darstellt, auch im Kältegemisch sofort entfärbt: dabei entsteht *p*-Ditolyamin, unter Trennung der Stickstoffbindung. Am bemerkenswertesten sind die Zersetzungen, die die farbigen Verbindungen, sich selbst überlassen, in Lösung erleiden. Die Geschwindigkeit dieser Zersetzungen hängt ab, einmal von der Natur des Addenden und dann von der Art des Lösungsmittels. Am wenigsten beständig sind die echten Salze, die, wie schon erwähnt, eine Lebensdauer von nur wenigen Minuten besitzen; dann folgt das Additionsprodukt von Phosphorpentachlorid, dann das von Brom, das sich eben noch umkristallisieren läßt, dann die beständigeren der Metallchloride, von denen das Antimonpentachlorid-Derivat sich durch Pracht von Form und Farbe und durch besondere Haltbarkeit auszeichnet. Gegen Wasser sind sämtliche Körper auffallend unempfindlich, was zum Teil wohl mit ihrer Unlöslichkeit darin zusammenhängt. Der Charakter des addierten Chlorids ist von Grund aus geändert. Das Derivat von Phosphorpentachlorid ist geruchlos und wird in festem Zustand von Wasser nicht merklich, in Chloroform gelöst, nur langsam angegriffen, das vom Antimonpentachlorid kann gar gelöst 15 Stunden mit Wasser in Berührung bleiben, ohne sich zu verändern. Als Lösungsmittel kommen namentlich Chloroform, Alkohol und Aceton in Betracht, von denen die beiden letzten ein wechselndes Lösungsvermögen besitzen und den gelösten Farbstoff nach kurzer Zeit zerstören. Chloroform löst alle angeführten Verbindungen leicht, mit leuchtender, tief violetter Farbe, die am meisten der einer konzentrierten Permanganatlösung gleicht; jedoch tritt auch in Chloroform bei den labilen Anlagerungsprodukten von Brom und Phosphorpentachlorid rasch eine Veränderung ein. Der gemeinsame Zug aller dieser Zersetzungen, die wir oben bei der Besprechung der Säuresalze schon flüchtig kennen gelernt haben, ist das Auftreten von *p*-Ditolyamin, die Zerlegung des Moleküls an der Stickstoffbindung, die wir in der

ersten Abhandlung als die primäre, mit dem Auftreten der Farbe verbundene Reaktion betrachteten. Diese Spaltung wird, wie eigens angestellte Versuche lehrten, nicht etwa durch einen Überschuß von Säure bewirkt, sondern der chinoide Salzkomplex bricht scheinbar von selbst auseinander. Über das Wesen der zweiten Molekülhälfte kann ich vorerst noch keine näheren Angaben machen, da diese Seite der Arbeit noch zu wenig weit gefördert ist. Es tritt in allen Fällen ein hellroter, schwerlöslicher, hochschmelzender, halogenhaltiger Körper auf, der die erwartete Zusammensetzung eines Halogen-*p*-ditolyamins, aber sicher nicht die einfache Molekulargröße zu besitzen scheint. Man wird annehmen müssen, daß das Hineindrängen des Halogens vom Stickstoff in den Benzolkern das dynamische Moment bei dieser eigenartigen Spaltung bildet, die sich vorläufig nur schematisch darstellen läßt:



Die Addition von Brom.

Die stark hervortretende Tendenz des Halogens zur Einwanderung in den Kern erlaubte, beim Bromadditionsprodukt den Prozeß der Spaltung genau aufzuklären. Tetratolyhydrazin addiert 3 Atome Brom, wie ich annehme, in der Weise, daß 2 Atome zur direkten Anlagerung dienen, während das dritte die Funktion eines Perbromatoms übernimmt. Man gelangt so zu folgender Formulierung:

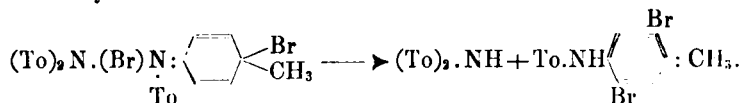


Entsprechende Mono-perbromide hat vor einiger Zeit K. Fries¹⁾ von den Bromhydraten aromatischer Amine beschrieben; z. B. $[\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{HBr}] \cdot \text{Br}$.

Das vorliegende Bromid nun äußert seine Unbeständigkeit in einer klar nachweisbaren Neigung zur Kernsubstitution. Es gelingt deshalb nie, es durch Alkalien vollständig rückwärts zu zerlegen, sondern neben etwa 75 % unveränderten Tetratolyhydrazins erhält man stets Bromierungsprodukte; aus dem gleichen Grund ist es nicht möglich gewesen, eine quantitative Bestimmung des aktiven Broms mit Jodkalium auszuführen. Eine vollkommene Veränderung dagegen wird in Chloroform erreicht; nach kurzer Zeit verliert die violette Lösung ihre Farbe nach Rot hin, wird schließlich hellbraun,

¹⁾ Diese Berichte 37, 2339 [1904].

und als Spaltungstücke des ursprünglichen Bromids finden wir nach kurzer Zeit Dibrom-*p*-ditolyamin und bromwasserstoffsaurer Ditolylamin. Wenn wir das dritte Bromatom vorläufig ausschalten, so haben wir also eine glatte Zerlegung des Dibromids in Dibromditolylamin und Ditolylamin:



Das dritte Bromatom wirkt nun auf einen Teil des entstandenen Ditolylamins ebenfalls bromierend, wie auch ein Kontrollversuch zeigte, so daß Bromwasserstoff und eine größere Menge Dibromditolylamin, als zu erwarten wäre, neben weniger Ditolylamin, gebildet wird. Mit dieser Forderung deckt sich der quantitative Befund vollkommen. Die in der Formel des Dibromditolylamins gegebene Gruppierung der beiden Bromatome ist nicht bewiesen, indes halte ich sie für die wahrscheinlichste. Was endlich die Selbstzersetzung der übrigen Additionsprodukte anlangt, so verläuft sie, obwohl noch nicht endgültig erforscht, nach dem gleichen Prinzip; es konnte in allen Fällen *p*-Ditolylamin in erheblicher Menge isoliert werden neben halogenhaltigen, gefärbten Produkten, die dem zweiten Spaltstück des Chlorhydrats gleichen. Wie ausgeprägt die Neigung des Tetratolylydrazins zur Bildung chinoider Salze ist, zeigt sein Verhalten gegen Eisessig. Schon bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich darin teilweise mit rosenroter Farbe, die sich bei ganz schwachem Erwärmen mächtig vertieft und bald in das intensive charakteristische Violett der beschriebenen Verbindungen übergeht. Wie jene zerlegt sich auch das Acetat nach wenigen Minuten: die Lösung wird grün, und man findet in ihr keine Spur des Ausgangsmaterials mehr, dagegen das typische Spaltstück der violetten Salze, *p*-Ditolylamin und eine zweite, blaugrüne, noch nicht untersuchte Verbindung.

2. Kapitel. Triphenylamin und *p*-Tritolylamin.

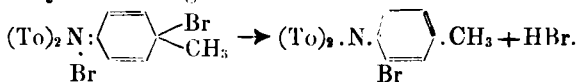
Schon zu Beginn meiner Untersuchungen über Tetraphenylhydrazin wurde meine Aufmerksamkeit auf das Triphenylamin gelenkt, von dem in der Literatur¹⁾ verzeichnet steht, es löse sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe, in der gleichen Weise also, wie das Tetraphenylhydrazin. Diese Angabe, die in einer neuereu Arbeit von Irma Goldberg und M. Nimerovsky²⁾ teilweise bestätigt wird, entspricht, wie mir sorgfältig gereinigte Präparate zeigten, nicht den

¹⁾ z. B. Beilstein II, 342; Richter, organ. Chem. II, 9. Aufl. 78.

²⁾ Diese Berichte 38, 2451 [1905].

Tatsachen. Reines, farbloses, mehrmals aus Eisessig umkrystallisiertes Triphenylamin — die genannten Autorinnen beschreiben ihre Substanz als schwach bräunliche Blättchen — löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure ohne jede Farbe; ebensowenig tritt Farbe auf, wenn man seine Eisessiglösung mit Schwefelsäure versetzt, sobald man nur die eintretende Erwärmung hintanhält; auch ohne diese Vorsicht ist die Färbung kaum merklich. Dagegen tritt beim Erwärmen eine schöne, intensiv blaue Färbung auf, die allerdings an die des Tetraphenylhydrazins erinnert. Aber auch gegen Salzsäure und die andern für jene Verbindung charakteristischen Reagenzien verhält sich Triphenylamin indifferent, so daß hier keine Analogien in der Reaktionsweise des tertiären Stickstoffs vorhanden zu sein schienen. Mit der Entdeckung der im ersten Kapitel behandelten Additionen kehrte mein Interesse wieder zu den Aminen zurück. Ich hielt es für möglich, daß sich das noch unbekannte *p*-Tritolylamin dem Tetratolylhydrazin ähnlich verhalten würde. Diese Verbindung, die nach dem Verfahren von I. Goldberg und M. Nimerovsky sich leicht gewinnen ließ, enttäuschte indes in ihrem Verhalten gegen Säuren; weder mit konzentrierter Schwefelsäure, noch mit Salzsäure, noch auch mit heißem Eisessig trat sie in Reaktion. Hingegen entstehen unter geeigneten Bedingungen mit den übrigen Reagenzien, in gleicher Weise wie beim Tetratolylhydrazin, intensiv farbige, dunkelblaue, krystallisierte Additionsprodukte, die in Aussehen und Reaktionen jenen außerordentlich ähnlich sind. Sie unterscheiden sich von ihnen durch weit geringere Beständigkeit; so konnte nur die Verbindung mit Antimonpentachlorid, die auch hier durch treffliche Eigenschaften hervorragt, zur Analyse gebracht werden, während die Körper mit Brom und Phosphorpentachlorid zwar prächtig krystallisieren, aber schon nach ganz kurzer Zeit unter Halogenwasserstoff-Entwicklung sich zersetzen. Jedoch ließ sich auch in dieser Reihe durch Rückwärtszerlegung zeigen, daß diesen dunkelblauen Verbindungen das Molekül des *p*-Tritolylamins zugrunde liegt, indem stets wieder intaktes Tritolylamin daraus regeneriert werden konnte.

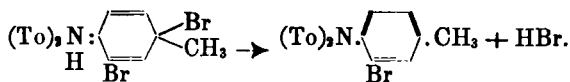
Die allgemeine Form der Weiterveränderung ist auch hier die Substitution des Kerns, jedoch ohne Spaltung des Moleküls. Die blauen Lösungen entfärben sich nach kurzem Stehen unter Halogenwasserstoffentwicklung, und aus dem Bromid entsteht Dibrom-*p*-tritolylamin. Auch hier scheint also ein Perbromatom angelagert zu sein, das eine weitergehende Bromierung veranlaßt. Das Prinzip des Vorgangs ist jedenfalls folgendes:



In diesem labilen Bromid des Tritolyamins ist nun eines jener primären Additionsprodukte festgehalten, die wir nach unseren heutigen Anschauungen ganz allgemein als die Vorläufer jeder Benzolsubstitution auffassen müssen. Das Auftreten dieses Primärprodukts äußert sich nur in einer schwachen Grünfärbung, wenn man Tritolyamin bei gewöhnlicher Temperatur mit Brom behandelt, es entgeht vollständig der Wahrnehmung bei der Bromierung des Triphenylamins; hier wird das Brom, genau so wie vom Anilin, ohne die geringste Farbäußerung unter Bromwasserstoffentwicklung sofort verzehrt. Daß aber auch hier, gerade so wie beim Tritolyamin, ein chinoides Zwischenprodukt auftritt, ließ sich beim Arbeiten im Kältegemisch zeigen. Unter diesen Bedingungen entsteht zuerst eine tiefgrüne Lösung, die erst nach und nach Bromwasserstoff entwickelt und dabei ihre Farbe verliert. Auch hier handelt es sich ohne Zweifel um eine primäre Additionsverbindung von der Konstitution

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{N} : \begin{array}{c} \text{Br} \\ \text{H} \end{array}$$

Der Mechanismus der Substitution von diesen chinoiden Anlagerungsprodukten aus scheint kein einfacher Prozeß zu sein, er läuft offenbar über eine ebenfalls farbige Sekundärverbindung, wie die Veränderung des Tritolyaminbromids deutlich zeigt. Die tief dunkelblaue Chloroformlösung wird nämlich zuerst rein und intensiv grün, um erst jetzt gleichzeitig mit der Abgabe von Bromwasserstoff die Farbe aufzugeben. Ich glaube, daß sich in diesem höchst charakteristischen Farbwechsel die Einwanderung des Broms in den Kern ausdrückt, und daß dann das noch chinoide (grüne) Zwischenprodukt unter Bromwasserstoffverlust sich in das substituierte Benzolderivat verwandelt:



Vielleicht lassen sich diese subtilen Vorgänge experimentell noch näher ergründen.

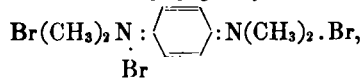
Die Substitution aromatischer Amine.

Daß die Substitutionsvorgänge im Kern aromatischer Amine ihre Einleitung und ihren Angriffspunkt am Stickstoff finden, wurde für die Nitrierung und durch Analogieschluß auch für die Sulfonierung der Aniline, namentlich durch die Arbeiten von E. Bamberger¹⁾ wahrscheinlich gemacht; daß auch bei Halogensubstitution die freie Affinität des Stickstoffs die Aufnahme vermittelt, dafür liegen ebenfalls Belege vor. Es bildet sich offenbar in allen Fällen ein primäres Additions-

¹⁾ Diese Berichte 27, 586 [1894]; 28, 400 [1895].

produkt des fünfwertigen Stickstoffs, mit Brom von der Form $C_6H_5 \cdot NR_2 \cdot Br \cdot Br$, das sich nun in verschiedener Weise weiter verändert, je nachdem wir von primären und sekundären oder von tertiären Basen ausgehen. In jenem Fall, wenn sich also noch Wasserstoff am Stickstoff vorfindet, wird Bromwasserstoff abgespalten und ein Stickstoffbromid, $C_6H_5 \cdot NRBr$, gebildet, wie dies von Chataway und Orton¹⁾ für die Acylaniline gezeigt worden ist. Von diesem Stickstoffbromid aus erfolgt dann die Einwanderung in den Kern, die Substitution, die bei der enormen Geschwindigkeit der Umsetzungen meist allein in Erscheinung tritt. Bei den tertiären Aminen dagegen scheint die Einwanderung vom fünfwertigen Stickstoff aus direkt zu erfolgen, in ähnlicher Weise, wie dies für das *p*-Tritolylamin angenommen worden ist; für diesen Vorgang haben die Untersuchungen von A. Hantzsch und W. Graf²⁾ am Beispiel des Dimethylanilins die nötige Aufklärung gebracht.

Der wichtige Unterschied der von mir beobachteten Additionen gegenüber den hier kurz besprochenen Umsetzungen ist nun der, daß im Fall der tertiären aromatischen Hydrazine und Amine die Bindungskraft des Stickstoffs nicht ausreicht, um negative Addenden direkt zu binden (Unfähigkeit zur normalen Salzbildung), daß also die Restaffinität eines Benzolkerns bei diesem Prozeß zu Hilfe genommen werden muß. Wir haben es, im Sinne Thieles gesprochen, mit einer 1.6-Addition³⁾ zu tun, die eine Verschiebung der Bindungsverhältnisse zu einer chinoiden Form zur Folge hat. Für den speziellen Fall der Bromaddition findet sich ein verwandtes Beispiel in dem farbigen Additionsprodukt des Tetramethyl-*p*-phenylen-diamins,



das von C. Wurster im hiesigen Laboratorium entdeckt worden ist.

Experimenteller Teil.

Die Darstellung des *p*-Tetratolyl-hydrazins.

p-Ditolylamin wird von Permanganat scheinbar schwieriger angegriffen als Diphenylamin. Dies rührt davon her, daß die katalytische

¹⁾ Diese Berichte **32**, 3573 [1899]; vergl. auch K. Fries, ebenda **37**, 2340 [1904], sowie E. Fischer und A. Windaus, ebenda **33**, 1971 [1900].

²⁾ Diese Berichte **38**, 2159 [1905].

³⁾ Der (ungesättigte) Stickstoff hat die Stellung zweier doppelt gebundener Atome,

$\text{N} \text{---} \widehat{\text{R}} = \text{R}$ entsprechend $\text{R} = \widehat{\text{R}} \text{---} \text{R} = \text{R}$,

vergl. dazu H. Decker, diese Berichte **38**, 2495 [1905].

Mitwirkung des Braunsteins hier eine besonders große Rolle zu spielen scheint. Man setzt daher der Acetonlösung einige Tropfen Formalin zu und kann dann die Oxydation rasch und glatt zu Ende führen. 50 g *p*-Ditolylamin⁴⁾ in 400 ccm Aceton, das wenig Formalin enthält, gelöst, werden am besten in einer Glasstöpselflasche unter Eiskühlung nach und nach mit feingepulvertem Permanganat versetzt, bis die Farbe 5 Minuten lang stehen bleibt. Bei häufigem Schütteln ist dies in einer halben Stunde geschehen, ohne daß ein erheblicher Überschuß an Oxydationsmittel verbraucht wäre (ca. 28 g). Man erwärmt nun die Lösung mit wenig Alkohol zum Sieden, um das unveränderte Permanganat zu zerstören und das teilweise auskrystallisierte Tetratolyldiazin in Lösung zu bringen, und saugt heiß vom Braunstein ab; durch 2-maliges Auskochen mit Aceton wird er völlig extrahiert. Hierauf engt man die vereinigten Lösungen auf dem Wasserbad bis auf 100—150 ccm ein und erhält nach dem Erkalten eine reichliche Krystallisation von reinem Tetratolyldiazin (Schmp. 136°). Die Lauge gibt, auf ein Drittel ihres Volumens eingedampft, ein weiteres, fast reines Quantum; das Übrige wird nach Zusatz der gleichen Menge heißen Alkohols zur heißen Restlauge beim Erkalten gewonnen. Zur völligen Reinigung krystallisiert man aus Aceton um. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Das Präparat entspricht vollkommen den Angaben von Chattaway und Ingle¹⁾. In organischen Lösungsmitteln ist Tetratolyldiazin bedeutend leichter löslich als Tetraphenylhydrazin, besonders leicht in Benzol, Chloroform, ziemlich leicht in Äther und Aceton, sehr schwer in Alkohol und Gasolin. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich, wie auch die englischen Chemiker angeben, mit blauvioletter Farbe, die aber, im Gegensatz zur Färbung des Tetraphenylhydrazins, nach einigem Stehen in schmutzigrün übergeht.

Die farbigen Salze.

Zur Darstellung dieser sehr labilen Verbindungen wird die Lösung des Tetratolyldiazins in Benzol oder Äther oder in Aceton oder Chloroform mit einer Eisessig- oder Ätherlösung von Schwefelsäure oder einer titrierten Chlorwasserstofflösung in Äther unter starker Kühlung versetzt. In den erstgenannten Lösungsmitteln sind die Salze unlöslich und fallen aus. Sie dienen daher für den Nachweis, daß in den farbigen Salzen noch das Molekül des Tetratolyldiazins enthalten ist, und für die angenäherte Bestimmung der hinzugeetretenen

⁴⁾ Der Badischen Anilin- und Sodafabrik bin ich für die gütige Überlassung einer größeren Menge von diesem wertvollen Material zu großem Dank verpflichtet.

¹⁾ Chem. Soc. 87, 1093.

Säuremenge; bei der großen Zersetzlichkeit war an die Gewinnung reiner Substanzen nicht zu denken.

Das Sulfat.

Zu einer Lösung von 0.5 g Tetratolyldiazin in absolutem Äther, die sich in einem genau tarierten Erlenmeyer-Kölbchen befand, wurde die mit absolutem Äther verdünnte Eisessiglösung von 0.15 g konzentrierter Schwefelsäure im Kältegemisch tropfenweise zugegeben. Schon der erste Tropfen erzeugt eine intensive Dunkelrotfärbung, und bald scheidet sich ein violetter Niederschlag ab; die Lösung wurde nun abgegossen, der Niederschlag möglichst rasch mehrere Male mit absolutem Äther gewaschen und im Exsiccator 30 Minuten lang im Vakuum getrocknet; aus der Gewichtszunahme wurde nun die Menge des Sulfats ermittelt, 0.355 g. Zur Bestimmung der Schwefelsäure wurde nun das Kölbchen, gut verschlossen, mit Äther und Sodalösung durchgeschüttelt, bis der Niederschlag zum größten Teil gelöst war, dann in einem Scheidetrichter die Zerlegung vervollständigt und schließlich die Schwefelsäure in bekannter Weise bestimmt; erhalten wurden 0.2142 g Bariumsulfat, das entspricht 25.3% Schwefelsäure, während sich 20.0% berechnen.

Die braungefärbte Ätherlösung hinterließ nach dem Trocknen und Eindampfen einen Sirup, der beim Anreiben mit Alkohol kristallisierte und reichliche Mengen Tetratolyldiazin gab (aus Aceton umkristallisiert, Schmp. 136°); im Alkohol gelöst, fand sich *p*-Ditolyldiamin. Daraus, sowie aus dem Auftreten braunroter, teilweise in Äther unlöslicher Zersetzungsprodukte geht hervor, daß immerhin ein Teil der Substanz schon gespalten war, und daß das violette Sulfat schwefelsaures Ditolyldiamin enthielt. Unter Berücksichtigung dieses Umstands wird man das Resultat als beweisend ansehen für die Existenz des violetten Sulfats, gebildet aus einem Mol. Tetratolyldiazin und einem Mol. Säure.

Das Chlorhydrat. In ganz analoger Weise wurde die Untersuchung des Chlorhydrats ausgeführt. Es gaben 0.050 g des ausgefallenen Salzes 0.022 g Chlorsilber, das entspricht 11.2% Salzsäure, während 8.5% sich berechnen. Auch hier wurde aus dem zersetzten Salz das unveränderte Tetratolyldiazin neben etwas *p*-Ditolyldiamin isoliert. Alle Versuche, das Chlorhydrat durch trocknen Chlorwasserstoff in Benzol, Chloroform, Acetylentetrachlorid mit Gasolin in reinem Zustand zu isolieren, führten zu dem gleichen Ergebnis äußerst rascher Zersetzung.

Zum Studium dieser Zersetzung wurde Tetratolyldiazin (3 g), in trockenem Aceton gelöst, im Kältegemisch tropfenweise mit äthe-

rischer Salzsäure (6 ccm einer 4.8-prozentigen Lösung) versetzt. Die außerordentlich dunkelviolett gefärbte, klare Lösung wurde schon nach zwei Minuten stark rotstichig, dann carminrot und bald darauf olivbraun — ein Ton, den sie behielt. Das Aceton wurde nun im Vakuum weggedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen und die Lösung mit Soda durchgeschüttelt. Sie hinterließ einen braunen, krystallisierten Rückstand, aus dem mit Gasolin viel *p*-Ditolyamin ausgezogen wurde. Zurück blieb ein zähes Harz, das allmählich fest wurde und in einen roten, schwer löslichen, halogenhaltigen Körper überging, dessen Untersuchung noch aussteht.

Das violette Chlorhydrat bildet sich auch sofort, wenn man die Ätherlösung des Hydrazins unter guter Kühlung mit konzentrierter Salzsäure durchschüttelt; auch hier findet rasch Zersetzung im beschriebenen Sinne statt.

Gegen Schwefelsäure zeigt die Acetonlösung des Tetratolyhydrazins das gleiche Verhalten: Zuerst ebenfalls intensive Färbung, die aber rasch umschlägt; die Lösung enthält auch die gleichen Spaltungstücke. Das Gleiche gilt von der Einwirkung des Eisessigs, mit dem Unterschied in der Reaktionsweise, daß hier die Salzbildung, d. h. die chinoide Umlagerung, erst beim Erwärmen erfolgt. Auch hier hat die Lösung den prachtvollen violetten Ton der anderen Salze, und wie dort findet rasch Farbänderung nach grün statt; die Lösung enthält neben viel *p*-Ditolyamin einen blaugrünen, leicht löslichen Körper, dessen Studium eine der nächsten Aufgaben dieser Untersuchung sein wird.

Tetratolyhydrazin und Brom.

Bringt man eine Lösung von absolut reinem und trockenem Brom in Äther oder Benzol unter Kühlung mit Tetratolyhydrazin, im entsprechenden Lösungsmittel, zusammen, so fällt sofort das Additionsprodukt als dunkelviolettes Öl aus; beim Reiben mit dem Glasstab krystallisiert es nach kurzer Zeit. Man kann die so gewonnene Substanz nur unter großen Verlusten aus Chloroform unter Zusatz von Benzol umkrystallisieren, weshalb man besser wie folgt verfährt:

Zur Lösung von 3 g Tetratolyhydrazin in 10 ccm Chloroform + 5 ccm Benzol läßt man im Kältegemisch 2 g Brom in 10 ccm der gleichen Mischung in rascher Folge zutropfen und gibt dann zu der tiefvioletten Lösung rasch tropfenweise gekühltes Benzol, bis die Krystallisation beginnt. Wenn nötig, impft man mit einer Probe, die man sich nebenbei im Reagensglas hergestellt hat. Dann wird abgesaugt, mit Benzol mehrere Male gewaschen und der Niederschlag auf Ton im Vakuum getrocknet. Man erhält so das Bromid in schwarzvioletten Nadelchen mit schwachem grünem Metallglanz, die geruchlos

und an der Luft einigermaßen beständig sind. Ihr Zersetzungspunkt liegt bei 58°. Ausbeute 2.5—3 g.

0.1697 g Sbst.: 0.3373 g CO₂, 0.0738 g H₂O — 0.155 g Sbst.: 0.1843 g AgBr. — 0.1639 g Sbst.: 0.1402 g AgBr. — 0.0794 g Sbst.¹⁾: 0.0691 g AgBr.

C₂₈H₂₈N₂Br₂. Ber. C 53.17, H 4.43, Br 37.97.

Gef. » 54.21, » 4.83, » 36.87, 36.40, 37.03.

Die Analysendaten zeigen, daß auch die anscheinend ganz reine Substanz schon spurenweise zersetzt ist. Diese Zersetzung wird nach mehrstündigem Aufbewahren auch äußerlich merkbar, und über Nacht ist das Bromid in eine schmierige Masse übergegangen. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind durch die beschriebenen Versuche gekennzeichnet. In Alkohol löst es sich leicht, jedoch nur bei starker Kühlung ohne Veränderung; aber auch so nimmt die Lösung sehr bald einen rotbraunen Ton an: das Bromid ist zersetzt. Die Farbe der Lösungen gleicht vollkommen jener der mineralsauren Salze: ein tiefes, permanganatähnliches Violett. Beim Befeuchten der festen Substanz tritt keine merkliche Veränderung ein, durch Alkalien sofortige Rückwärtsspaltung. Da aber das Bromid, sobald es gelöst wird, sich sehr schnell im Ring bromiert, so ist eine glatte Rückwärtsspaltung nicht möglich; im günstigsten Fall konnten aus 0.35 g Substanz 0.18 g reines Tetratolyldiazin regeneriert werden, das sind ca. 75 %. Aus dem gleichen Grund gab die Bestimmung des aktiven Broms durch Titration des freigemachten Jods immer ungenaue Resultate, doppelt ungenau, weil das bei der Zerlegung z. T. gebildete *p*-Ditolyldiazin durch unterbromige Säure wieder zu Tetratolyldiazin oxydiert wird.

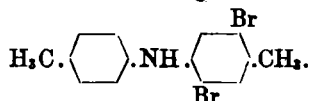
Die Spaltung des Brom-Additionsprodukts.

Die Menge Bromid, die aus 2 × 3 g Tetratolyldiazin erhalten worden war, 5—6 g, wurde direkt nach der Bereitung in 25 ccm eiskaltem Chloroform gelöst und in Eiswasser gestellt. Nach einiger Zeit bemerkt man einen Umschlag der Farbe nach rot, und schließlich bleibt sie bei einem hellen Braungelb stehen. Läßt man die Bromidlösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so tritt die Veränderung unter bedeutender Erwärmung sofort ein. Nach einer Stunde wurde dann trocknes Gasolin bis zur bleibenden Trübung zugegeben und so nach 12 Stunden eine schöne Krystallisation länglicher, vierseitiger Prismen erhalten (1.2 g). Es ist dies bromwasserstoffsäures *p*-Ditolyldiazin, von Verunreinigungen rötlich gefärbt. Die Zerlegung durch Soda erlaubte den leichten Nachweis der beiden Komponenten. (Das

¹⁾ Das Material für diese Bestimmung war in ätherischer Lösung gewonnen.

p-Ditolyllamin wurde stets aus Gasolin oder 90-proz. Alkohol umkristallisiert und an seinen Eigenschaften, sowie durch Mischprobe mit einem reinen Spezimen bestimmt erkannt.)

Die Chloroform-Gasolin-Lösung hinterließ, im Vakuum eingedampft, einen bräunlichen Sirup, der beim Reiben in langen, breiten Nadeln erstarrte (3.8 g). Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Methylalkohol wurde die Substanz rein in langen, glänzenden, farblosen Spießchen vom Schmp. 59° erhalten. Die Analyse und ihre Eigenschaften zeigten, daß ein Dibrom-*p*-ditolyllamin vorlag, für das im theoretischen Teil die Konstitution angenommen worden ist:



0.2355 g Sbst.: 0.4094 g CO₂, 0.0827 g H₂O. — 0.203 g Sbst.: 0.2148 g AgBr.

C₁₄H₁₃NBr₂. Ber. C 47.33, H 3.67, Br 45.07.
Gef. » 47.41, » 3.90, » 45.02.

Der Körper ist unzersetzt destillierbar und hält sein Brom sehr fest gebunden. Er ist in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme der Alkohole, spielend löslich. Ob die durch direkte Bromierung des *p*-Ditolyllamins entstehende Dibromverbindung mit der hier beschriebenen identisch ist, muß erst noch mit voller Sicherheit festgestellt werden.

Tetratolyl-hydrazin und Phosphorpentachlorid.

Dieses Additionsprodukt gleicht dem Bromid in Aussehen und Eigenschaften außerordentlich. Man erhält es, wenn man zur Lösung von 1 g Hydrazin in trockenem Benzol die gesättigte Benzollösung von 0.5 g Chlorphosphor unter Kühlung mit Eiswasser bei völligem Ausschluß der Luftfeuchtigkeit fügt. Die Lösung färbt sich sofort violett, und nach wenigen Augenblicken kristallisiert die neue Substanz in feinen Nadelchen aus. Sie ist in Benzol einigermaßen löslich und deshalb schon in Suspension zersetzlicher als das Bromid. Bei der großen Veränderlichkeit wurde auf eine weitere Reinigung durch Kristallisation verzichtet; trotzdem zeigen die Analysen der im Vakuum 1/2 Stunde getrockneten Substanz mit Sicherheit, daß je ein Mol. der Komponenten zu der neuen Verbindung zusammengetreten ist.

0.1813 g Sbst.: 0.1988 g AgCl, 0.0301 g Mg₂P₂O₇. — 0.1509 g Sbst.: 0.1648 g AgCl, 0.0238 g Mg₂P₂O₇.

C₂₈H₂₈N₂.PCl₅. Ber. Cl 29.37, P 5.16.
Gef. » 27.13, 27.01, » 5.09, 4.41.

Läßt man bei der Darstellung die Lösung 1–2 Stunden in Eiswasser stehen, so vermehren sich die Krystalle so stark, daß ein Brei schön ausgebildeter Nadeln entsteht; doch steht die Reinheit eines solchen Präparates

hinter der eines sofort isolierten zurück. Im Aussehen und in den Löslichkeitsverhältnissen gleicht die Verbindung mit Chlorphosphor auffallend dem Bromid. In Alkohol und Chloroform, sowie namentlich in Pyridin, wird sie alsbald zersetzt, ebenso bei längerem Aufbewahren. Stets wurde dabei in größerer Menge *p*-Ditolylamin erhalten neben einem chlorhaltigen, hochschmelzenden Körper. In Wasser ist die Verbindung mit blavioletter Farbe einigermaßen löslich, was sich beim Schütteln mit Wasser und Äther äußert; nach kurzer Zeit verschwindet jedoch die Farbe.

Um das Verhältnis der Komponenten, Tetratolyhydrazin, Chlor und Phosphor, zu bestimmen, wurde das aus 0.5 g Tetratolyhydrazin nach halbstündigem Stehen erhaltene Produkt in benzolfuchtem Zustand rasch mit Sodalösung und Äther in einen Scheidetrichter gespült, durch Schütteln zerlegt, die braungefärbte — also schon Zersetzungsprodukte enthaltende — Ätherlösung unter den nötigen Kautelen abgetrennt, getrocknet und in einem tarierten Soxhlet-Kolben erst auf dem Wasserbad, dann im Vakuum eingedampft. Es blieben 0.1966 g eines harzigen Rückstandes, der beim Anreiben mit Alkohol krystallisierte: Tetratolyhydrazin. Die wäßrige Lösung gab 0.3921 g AgCl, das sind 0.097 g Cl, während sich für das gewogene Tetratolyhydrazin 0.089 g berechnen; außerdem 0.0443 g $Mg_2P_2O_7 = 0.0124$ g P gegen die berechneten 0.0155 g.

Tetratolyhydrazin und Antimonpentachlorid.

Im Gegensatz zu den beschriebenen Verbindungen stellt das Derivat dieses Chlorids einen recht beständigen Körper dar. Es wird in derselben Weise wie jene erhalten, besitzt das gleiche Aussehen, gleiche Krystallform, ähnliche Löslichkeitsverhältnisse, die entsprechende Reaktionsweise, mit dem Unterschied, daß durch den Hinzutritt des antimonhaltigen Addenden die chinoide Salzform auffallend stabilisiert erscheint. Zur Darstellung versetzt man unter starker Kühlung die Lösung von 1.5 g Tetratolyhydrazin in 15 ccm Chloroform-Benzol (4:1) auf einmal mit einer Lösung von 1.2 g Antimonpentachlorid in 10 ccm desselben Gemisches ¹⁾ und gibt nun, wie oben für das Bromid beschrieben, zu der tief violetten Lösung, die man, wenn nötig, rasch filtriert hat, langsam Benzol, bis die Krystallisation beginnt, die sofort große, prachtvolle breite Nadeln liefert. Die Ausbeute schwankt zwischen 2—2.5 g. Das getrocknete Präparat besitzt lebhaften grünen Oberflächenglanz; zerrieben stellt es, wie alle diese Additionsprodukte, ein stumpfviolettes Pulver dar. Zur Analyse wurde aus Chloroform unter Zugabe von Benzol in der Kälte umkrystallisiert. Schmp. 107° unter Zersetzung.

0.2091 g Sbst.: 0.3831 g CO_2 , 0.0858 g H_2O . — 0.2185 g Sbst.: 0.4005 g CO_2 , 0.088 g H_2O . — 0.1286 g Sbst.: 0.2352 g CO_2 , 0.0532 g H_2O . — 0.1703 g Sbst.: 5.6 ccm N (16.5°, 720 mm). — 0.0544 g Sbst.: 0.0556 g AgCl. — 0.1239 g Sbst.: 0.1298 g AgCl. — 0.2024 g Sbst.: 0.2042 g AgCl. — 0.200 g Sbst.: 0.2065 g AgCl. — 0.235 g Sbst.: 0.0546 g Sb_2O_4 . — 0.1793 g Sbst.: 0.0397 g Sb_2O_4 .

¹⁾ SbCl₅ muß unter Kühlung gelöst werden.

$C_{10}H_{10}N_2.SbCl_5$.	Ber. C 48.73,	H 4.06,	N 4.06.
	Gef. » 49.97, 49.98, 49.87,	» 4.56, 4.48, 4.59,	» 3.62.
	Ber. Cl 25.74,	Sb 17.44.	
	Gef. » 25.29, 25.92, 24.96, 25.54,	» 18.34, 17.47.	

Für die Chlor- und Antimonbestimmung wurde die Substanz nach Carius mit rauchender Salpetersäure zersetzt, und das Chlorsilber der Antimonsäure mit Ammoniak entzogen. Das Antimon wurde einfach durch Eindampfen der zersetzten Verbindung und Glühen im Porzellantiegel bestimmt. Für die vierte der angeführten Chlorbestimmungen wurde die Substanz durch wasserhaltiges Pyridin zerlegt. Über die Schwierigkeiten bei den Analysen antimonhaltiger organischer Verbindungen vergl. Rosenheim und Löwenstamm, diese Berichte **35**, 1124 [1902].

Die große Beständigkeit der Verbindung äußert sich darin, daß eine Probe, über Nacht an die Luft gestellt, weder Gewicht noch Aussehen änderte; im Exsiccator hält sie sich wochenlang. Durch Wasser wird sie nur sehr langsam angegriffen, auch Alkalien zerstören sie nicht sofort. Im Zusammenhang mit dieser Beständigkeit erfolgt auch die Rückwärtsspaltung sehr glatt; man bekommt das Tetratolyhydrazin sofort in Krystallen, ein Zeichen von großer Reinheit. Nach längerer Zeit erleidet der Körper, in Alkohol oder Chloroform gelöst, ähnliche Zersetzung wie die Analogen. Bemerkenswert ist, das Verhalten gegen Pyridin: Die violette Lösung verliert nach kurzer Zeit ihre Farbe und nimmt einen honiggelben Ton an; setzt man nun (nach ca. 20 Minuten) Wasser zu, so wird wieder die violette Verbindung ausgefällt. Über die Natur dieser Reaktion läßt sich vorläufig nichts aussagen. Durch wäßriges Pyridin erfolgt glatte Rückwärtszerlegung. Schüttelt man die Chloroformlösung mit einer Zinnchlorürlösung in konzentrierter Salzsäure, so tritt, wie bei den anderen Additionsprodukten, sofort Entfärbung ein.

Die Addition anderer Chloride.

Verbindungen ähnlicher Art, wie die beschriebenen, wurden vom Thionylchlorid, Zinntetrachlorid, Eisenchlorid, Aluminiumchlorid und Zinkchlorid im Reagensglas dargestellt, aber nicht eingehender untersucht. Man erhält sie, meist in krystallinischer Form, wenn man die Chloride, in Brombenzol oder Nitrobenzol gelöst, mit der Benzol-, Chloroform- oder Nitrobenzollösung von Tetratolyhydrazin zusammenbringt; sie fallen dann meist sofort als dunkelviolette Öle aus, die beim Reiben fest werden. In Aussehen und Eigenschaften ähneln sie durchaus den beschriebenen Verbindungen. Es sei besonders hervorgehoben, daß die genannten anorganischen Präparate völlig rein, also frei von Salzsäure, waren. Quecksilberchlorid addiert sich nicht. Es werden also die Metallchloride der höchsten Valenzstufe, die den Charakter von Säurechloriden — leicht bewegliches Chlor — besitzen, wie es scheint, allgemein angelagert.

Tetratolyl-hydrazin und Jod.

Dieses Halogen vermag die chinoiden Umlagerung nicht herbeizuführen; es addiert sich in normaler Weise direkt an den Stickstoff, unter Bildung einer Perjodids, und zwar werden 5 Atome Jod aufgenommen. Man erhält dies Pentajodid beim Vermischen der konzentrierten Ätherlösungen der beiden Komponenten im entsprechenden Verhältnis in glänzenden, grünen Nadelchen vom Zersetzungspunkt 113°. In großen blauglänzenden Schuppen krystallisiert es aus Benzol.

0.1487 g Sbst.: 0.1699 g AgJ.

$C_{78}H_{28}N_2J_5$. Ber. J 61.75. Gef. J 61.70.

Durch Schütteln der Ätherlösung mit Alkalien wird Tetratolylhydrazin vollkommen unverändert regeneriert. Das Perjodid ist in allen Lösungsmitteln, auch in Chloroform, schwer löslich, mit der braunroten Farbe des Jods; zerrieben bildet es ein braungrünes Pulver. Es zeigt auch in Lösung keine der Zersetzungserscheinungen, wie wir sie bei den chinoiden Additionsprodukten kennen gelernt haben. Wir haben also im Verhalten der Halogene die Differenz, daß Chlor ein sehr zersetzliches, nicht isolierbares, chinoides Chlorid, Brom ein beständigeres, auch chinoides Bromid liefert, während gegenüber dem Jod die geringere Restvalenz des Stickstoffs genügt, um es in Form des Perjodkomplexes J_5 direkt zu binden. Direkte Additionsverbindungen von tertiären, aliphatischen Aminen sind schon von Remsen und Norris¹⁾ beschrieben worden; so addiert Trimethylamin 2 Atome Jod zu der Verbindung $(CH_3)_3N.J_2$.

2. Triphenyl-amin und *p*-Tritolyl-amin.

Die Bromierung des Triphenyl-amins.

Gibt man zur Benzollösung von Triphenylamin tropfenweise eine solche von Brom, so findet sofortige glatte Absorption unter Bromwasserstoff-Entwicklung statt. Läßt man dagegen die Reaktion in Benzol-Chloroform bei -18° vor sich gehen, so bemerkt man eine sehr intensive Dunkelgrünfärbung, die erst nach und nach verschwindet; diese Farbe tritt auf, bis 3 Mol. Brom verbraucht sind. Man läßt dann das Lösungsmittel verdunsten und krystallisiert den festen Rückstand (aus 1 g Triphenylamin 2 g) zweimal aus Eisessig um. Schwertförmige, glänzende, farblose Tafeln vom Schmp. 143—144°.

0.1992 g Sbst.: 0.2339 g AgBr.

$C_{18}H_{12}NBr_3$. Ber. Br 49.79. Gef. Br 49.97.

Schwer löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, leicht in Benzol und Chloroform. Es ist also ein (wahrscheinlich symmetrisches) Tri-*p*-brom-triphenylamin, $\left[Br \cdot \langle \text{Hexagon} \rangle \right]_3 N$ entstanden.

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 18, 92; Norris, ebenda 20, 51.

p-Tritolyl-amin.

Zur Darstellung diente die kürzlich beschriebene Methode von I. Goldberg und M. Nimerovsky¹⁾, wie sie von den Verfasserinnen für die Gewinnung von Triphenylamin angegeben ist.

5 g reines *p*-Ditolylamin wurden mit 5.5 g *p*-Jodtoluol, 1.8 g Kaliumcarbonat und 0.1 g Naturkupfer C in 20 g Nitrobenzol 9 Stunden lang zum Sieden erhitzt, dann wurde mit Wasserdampf alles Flüchtige abgeblasen, der beim Erkalten krystallisierende Rückstand in Äther aufgenommen, dieser verdampft und das zurückbleibende, ölige *p*-Tritolylamin sofort, ehe es erstarrte, mit dem doppelten Volumen heißen Alkohols übergossen. Die Krystallkruste, die sich nach dem Erkalten gebildet hat (7 g), gibt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig reines, nur mehr schwach gefärbtes *p*-Tritolylamin. Schmp. 117°.

C₂₁H₂₁N. Ber. C 87.71, H 7.32, N 4.85.

Gef. » 87.34, » 7.56, » 5.08.

Schwer löslich in Alkohol und Gasolin, löslicher in Äther und Aceton, spielend in Chloroform und Benzol. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist farblos, beim Erwärmen entsteht eine wenig charakteristische Blaugrünfärbung. Ätherische Salzsäure, sowie heißer Eisessig lassen die Verbindung vollkommen unverändert. *p*-Tritolylamin ist unzersetzt destillierbar.

p-Tritolyl-amin und Brom.

Bringt man Brom mit Tritolylamin in Benzollösung bei gewöhnlicher Temperatur zusammen, so gewahrt man an der Einfallstelle einen schnell verschwindenden blauen Streifen, die Lösung wird dann sofort grün und bald unter Bromwasserstoff-Entwicklung farblos. Das primäre, blaue Additionsprodukt läßt sich bei raschem Arbeiten isolieren, wenn man zu einer Lösung von 1 g *p*-Tritolylamin in 10 ccm Benzol, dem man zur Depression des Gefrierpunktes etwas Chloroform und Gasolin zugesetzt hat, bei — 20° 1 g Brom in wenig kaltem Benzol in rascher Tropfenfolge zufügt. Das alsbald ausfallende dunkelblaue Öl wird beim Reiben sofort fest. Man saugt rasch ab, wäscht einige Male mit kaltem Benzol, wobei man den Niederschlag stets überschichtet hält, und bringt noch feucht auf Ton ins Vakuum. Das äußerst zersetzliche Bromid wird so in dunkelblauen, bronzeglänzenden Nadelchen erhalten, die bei 40° unter Zersetzung schmelzen und dem gleichen Derivat des Tetratolylhydrazins außerordentlich ähnlich sind. Eine Analyse war nicht möglich, da das Präparat, nachdem es 15 Minuten im Exsiccator getrocknet ist, an der Luft schon merklich raucht; es beginnt die Bromierung des Kerns unter Bromwasserstoff-Entwicklung. Die

¹⁾ Diese Berichte 38, 2452 [1906].

Analyserversuche sollen aber bei der Wichtigkeit der Substanz wieder aufgenommen werden. Aus dem gleichen Grund begegnet die Rückwärtszerlegung großen Schwierigkeiten, sodaß man neben Bromierungsprodukten immer nur geringe Mengen Tritolylamin regenerieren kann. Beim Schütteln des Bromids mit Äther und Jodkaliumlösung wird massenhaft Jod frei gemacht, ebenso erhält man mit Soda reichliche Mengen unterbromiger Säure. Dagegen wird bei der Selbstzersetzung des Bromids in Lösung, ebenso wie im Falle des Tetratolyhydrazins, alles aktive Brom vernichtet. Sehr schön läßt sich diese innere Bromierung in Chloroform zeigen: Die rein und außerordentlich tief blaue Lösung, die man beim Eintragen des Bromids in gekühltes Chloroform erhält, wird nach einer Minute erst rein grün und dann unter Bromwasserstoff-Abgabe farblos. Die Bromierung wurde mit ca. 0.5 g Substanz untersucht. Das aus 2×2.5 g erhaltene Brom-Additionsprodukt wurde direkt vom Trichter in ca. 15 ccm kalten Chloroforms gelöst; nach kurzer Zeit war die dunkelblaue Lösung smaragdgrün geworden, und nach und nach nahm sie unter Entwicklung von Bromwasserstoff einen hellbraunen Ton an. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde ein bräunlicher Sirup erhalten, der beim Zerreiben mit Alkohol allmählich fest wurde. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus heißem Eisessig-Alkohol (gleiche Teile) wurde die Substanz in noch schwach gefärbten, harten Körnern erhalten, die aber, wie der unscharfe Schmelzpunkt ($160-165^\circ$) zeigte, noch nicht ganz rein waren. Immerhin beweist die Brombestimmung, daß ein Dibrom-*p*-tritolylammin entstanden ist.

I. 0.1447 g Subst.: 0.1194 g AgBr. — II. 0.0659 g Subst.: 0.0573 g AgBr.

$C_{21}H_{19}NBr_2$. Ber. Br 35.95. Gef. Br I. 35.11, II. 36.99.

Diese Analysen der noch unreinen Verbindung seien als vorläufige Belege gegeben. Über das Wesen der beschriebenen Umsetzung vergleiche man den theoretischen Teil.

p-Tritolyl-amin und Phosphorpentachlorid.

Diese Verbindung wird unter Eiskühlung in Benzollösung aus äquimolekularen Mengen der Bestandteile erhalten. Die Krystallisation beginnt gleich nach dem Zusammengeben und liefert nach einstündigem Stehen ein Konglomerat großer, dunkelblauer Nadeln. Die Isolierung geschieht wie für das Bromid beschrieben. Auch hier verbot sich die Analyse, weil die Substanz schon nach kurzem Trocknen Chlorwasserstoff abzuspalten anfängt. Indessen konnte aus diesem Additionsprodukt bei der Zerlegung durch Alkalien reines Tritolylamin (nach einmaligem Umkrystallisieren Schmp. 116°) in reichlicher Menge regeneriert werden. Auch ließ sich durch Bestimmung des Verhältnisses Tritolylamin:Chlor:Phosphor zeigen, daß gleichmolekulare Substanzmengen zu dem dunkelblauen Produkt zusammengetreten sind. Die Ausfüh-

rung war die gleiche, wie sie oben bei dem entsprechenden Derivat des Tetratolyhydrazins beschrieben ist.

I. 0.0551 g Tritolyllamin entsprachen 0.156 g AgCl = 0.0386 g Cl und 0.0174 g $Mg_3P_2O_7$ = 0.00486 g P. — II. 0.0542 g Tritolyllamin entsprachen 0.151 g AgCl = 0.0374 g Cl und 0.0165 g $Mg_3P_2O_7$ = 0.00461 g P, während sich berechnen für I. 0.0340 g Cl und 0.00593 g P.

> II. 0.0334 > * > 0.00583 > *

Eine bessere Übereinstimmung ist bei der ungemein großen Empfindlichkeit der Substanz nicht zu erwarten. Seinen Salzcharakter dokumentiert das Additionsprodukt durch ausgesprochene Wasserlöslichkeit; es gibt eine rein blaue Lösung, die erst nach einigen Minuten unter Trübung (*p*-Tritolyllamin) vollkommen farblos wird.

p-Tritolyllamin und Antimonpentachlorid.

Wie beim Tetratolyhydrazin stellt auch hier die Verbindung mit SbCl₅ den beständigsten Typus der dunkelblauen Additionsprodukte dar. Man gewinnt sie, indem man zur Benzollösung von 1 g *p*-Tritolyllamin unter Kühlung 0.5 g Antimonpentachlorid, in Chloroform gelöst, zugibt, nachdem man vor dem Eingießen einen Krystall in die Lösung gebracht hat. Durch vorsichtigen Zusatz von Benzol bewirkt man völlige Abscheidung und krystallisiert dann das nahezu reine Rohprodukt aus Chloroform um. Die Ausbeute ist quantitativ. Prachtvolle, dunkelblaue, breite Nadeln mit starkem metallischem Oberflächenglanz. Schmp. 116° unter starker Zersetzung.

0.1173 g Sbst.: 0.143 g AgCl. — 0.1697 g Sbst.: 0.0412 g Sb₂O₄.

C₂₁H₂₁N.SbCl₅. Ber. Cl 30.32, Sb 20.48.

Gef. * 30.16, * 19.23.

Die Chlorbestimmung wurde mit Pyridin ausgeführt, mit dem die Verbindung die gleichen Erscheinungen zeigt, wie das Derivat des Tetratolyhydrazins. Auch bezüglich der Beständigkeit, der Löslichkeitsverhältnisse, der glatten Rückwärtspaltung läßt sich das oben Gesagte fast genau wiederholen.

606. Lorenz Ach und H. Steinbock: Über ein Zwischenprodukt bei der Apomorphin-Bildung.

(Eingegangen am 11. Oktober 1907.)

Die Konstitution des Apomorphins kann durch die Arbeiten von Pschorr und seinen Schülern¹⁾ im wesentlichen als erwiesen gelten. Eine andere Frage ist die, wieweit man die beim Apomorphin-Abbau gewonnenen Resultate für die Konstitutionsfrage des Morphins verwenden kann.

¹⁾ Pschorr, Jaeckel und Fecht, diese Berichte 35, 4377 [1902]; Pschorr und Karo, diese Berichte 39, 3124 [1906]; Pschorr, diese Berichte 40, 1984 [1907].