

üblichen Bedingungen nur ungefähr zur Hälfte in Äthyljodid übergeht, der Rest wird — so viel wir beobachteten — zu Äthan reduziert¹⁾.

Z. B. gaben 0.0948 g Äthylenglykol 0.2068 g AgJ.

Gef. $C_2H_4(OH)_2$: 57.66% der Theorie.

Es wurde nun auch Propylenglykol in derselben Weise geprüft.

0.2340 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben bei zweistündigem Erhitzen mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (1.96) 0.3648 g AgJ. Beim weiteren Erhitzen nach Zugabe von noch 5 ccm Säure erfolgte keine neue AgJ-Abscheidung in der Vorlage.

Gef. $CH_3.C_2H_5(OH)_2$: 49.24% der Theorie.

Obwohl in diesem Falle die quantitative Bildung von Isopropyljodid wahrscheinlicher schien, verhielt sich Propylenglykol wie das diprimäre Glykol selbst. Die Reaktionen sind demnach analytisch nicht brauchbar, ihre weitere Untersuchung scheint aber vom theoretischen Standpunkte wünschenswert.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.

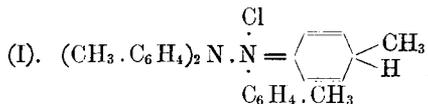
552. Heinrich Wieland:

Die Spaltungen der Tetraaryl-hydrazine (IV).

[Mitteil. aus dem Chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1908.)

Die primären Farberscheinungen, die tetraarylierte Hydrazine beim Zusammenbringen mit Säuren geben, wurden in der letzten Abhandlung¹⁾ dahin gedeutet, daß sich bei der Addition ein aromatischer Ring umlagere und so das farbige Salz einer chinoiden Imoniumbase gebildet werde. Durch eine Reihe von Gründen wurde so das violette, unbeständige Chlorhydrat des *p*-Tetratolyhydrazins als der Formel I entsprechend erkannt.

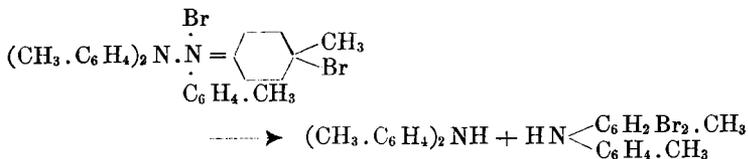


Die spontane Spaltung dieser labilen farbigen Salze konnte nur beim Additionsprodukt mit Brom genau aufgeklärt werden; es ent-

¹⁾ Nach Abschluß der Versuche erfuhren wir aus einer Mitteilung von J. Meisenheimer' (diese Berichte 41, 1015, Fußnote) [1908], daß auch er schon bei gleichen Versuchen stets zu niedrige und wechselnde Werte an Jodäthyl gefunden hat, daß aber die Ursache nicht aufgeklärt wurde.

²⁾ Diese Berichte 40, 4262 [1907].

stand neben *p*-Ditolyamin ein im Kern bromiertes *p*-Ditolyamin, nach dem Prinzip:



Bei dem Zerfall der Salze (HCl, H₂SO₄, CH₃·COOH) wurde die eine Hälfte auch stets als *p*-Ditolyamin aufgefangen, die andere ging in Form schwer entwirrbarer Substanzen vorerst der erfolgreichen Untersuchung verloren. Die weitere Beschäftigung mit dieser Seite der Arbeit, die für die Chlorwasserstoff-Spaltung des Tetraphenylhydrazins selbst Hr. Dr. Gambarjan im Straßburger Laboratorium zum Abschluß gebracht hat, und worüber er in der übernächsten Abhandlung berichtet, hat nunmehr volles Licht auf das Wesen der Hydrazin-Spaltungen geworfen.

1. Kap. Der Mechanismus der Spaltung.

Da bei dem Zerfall der aromatischen Hydrazine durch alle möglichen Reagenzien von saurem Charakter stets Diarylamin gefunden wurde, so bildete den Kern der Untersuchung die Veränderung, welche die andere Hälfte des Moleküls plus dem Säurerest R erlitten hatte, da offenbar der Vorgang acidolytisch gemäß dem Schema

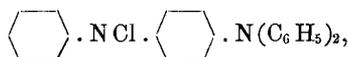


verlief.

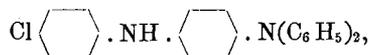
Am durchsichtigsten ließ sich die Einwirkung von Chlorwasserstoff studieren; die hierbei gewonnenen Resultate erlaubten dann auch, die Spaltungen mit anderen Säuren als in gleicher Weise verlaufend zu erkennen. Die hypothetische Substanz, die hier zu allererst auftritt, ist das am Stickstoff chlorierte Diarylamin (Ar)₂N·Cl. Aromatische Chloramine sind weder in der primären noch in der sekundären Reihe bekannt. Von jenen dürfen wir annehmen, daß sie die ersten Einwirkungsprodukte von Halogen bzw. Hypohalogenit auf Aniline sind, und daß sie durch momentane Wanderung in den Kern die bekannten Produkte jener Reaktion, die im Kern halogenierten primären Basen, entstehen lassen. Von den sekundären, aromatischen Chloraminen ist bis jetzt nichts bekannt geworden; Versuche, sie nach der einfachen Gleichung, (Ar)₂NH + HOCl = (Ar)₂N·Cl + H₂O, zu synthetisieren, haben nur zum Hydrazin, (Ar)₂N·N(Ar)₂, oder zur Kernsubstitution geführt. Auch bei der hier behandelten Reaktion konnten die Chloramine nie als solche gefaßt werden; ihre enorme

Reaktionsfähigkeit treibt sie sofort in eine Reihe merkwürdiger Umwandlungen, unter denen auch die typische Kernwanderung des Halogens sich vorfindet. Indes drückt sie sich nie in der einfachen Platzveränderung, $\text{Ar.NCl} \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \longrightarrow \text{Ar.NH} \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{Cl}$, aus, was im Gegensatz zu früheren irrtümlichen Angaben schon hier hervorgehoben sei.

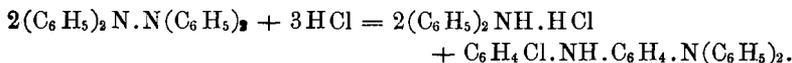
Neben der großen Beweglichkeit des Halogens am Stickstoff tritt besonders der aktivierende Einfluß auf einen Benzolkern stark hervor. Bei freier *p*-Stellung finden wir große Reaktionsfähigkeit des *p*-ständigen Wasserstoffatoms, bei besetzter *p*-Stellung solche des *o*-ständigen Wasserstoffatoms. Daraus ergeben sich zwei prinzipiell verschiedene Umsetzungen in den beiden Reihen. Bei der Spaltung des Tetraphenyl-hydrazins treten 2 Mol. Chloramin unter Chlorwasserstoff-Abspaltung in der *p*-Stellung zusammen; das primäre, nicht isomierbare Produkt,



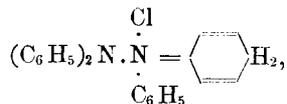
wirft sein Chloratom in den benachbarten Kern, und es tritt bei der quantitativ verlaufenden Spaltung neben Diphenylamin *p*-Chloranilino-triphenylamin,



als Endprodukt auf, eine Substanz, deren Konstitution von Hrn. Gambarjan durch Synthese einwandfrei sichergestellt ist. Tetraphenylhydrazin und Chlorwasserstoff reagieren demnach glatt nach der Gleichung:

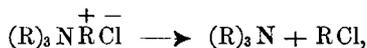


Die zuerst auftretende intensive Grünfärbung entspricht dem chinoiden Salz,



dessen Zerfall vom vollkommenen Verschwinden der Farbe und von den eben skizzierten Reaktionen begleitet ist. Was den Mechanismus dieser eigentümlichen, spontan verlaufenden Spaltung anlangt, die offenbar die Umsetzungen aller Tetraarylhidrazine beherrscht, so wird man sie am besten aus den wohlbekanntenen analogen Vorgängen bei den quartären Ammoniumsalzen verstehen. Wie dort unter gewissen

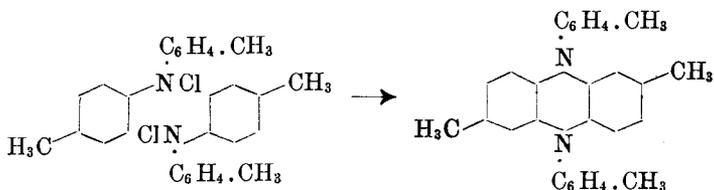
Bedingungen das Halogen-Ion mit einem Kohlenwasserstoffrest in feste Bindung gedrängt und so die Salznatur des Systems vernichtet wird,



so nimmt hier die Gruppe $(C_6H_5)_2N$ unter Lösung der Stickstoff-Stickstoff-Bindung das Säure-Ion an sich. Die chinoide Hälfte, $C_6H_5 \cdot N = \text{C}_6\text{H}_4$, die in dieser Form dem tertiären Amin entspricht, fällt natürlich sofort in die normale Diarylamin-Form zurück. Über den entsprechend leicht verlaufenden Zerfall quartärer Ammoniumsalze haben uns in den letzten Jahren zahlreiche Arbeiten von J. von Braun genau unterrichtet.

Die Reihe des substituierten Tetraphenyl-hydrazins.

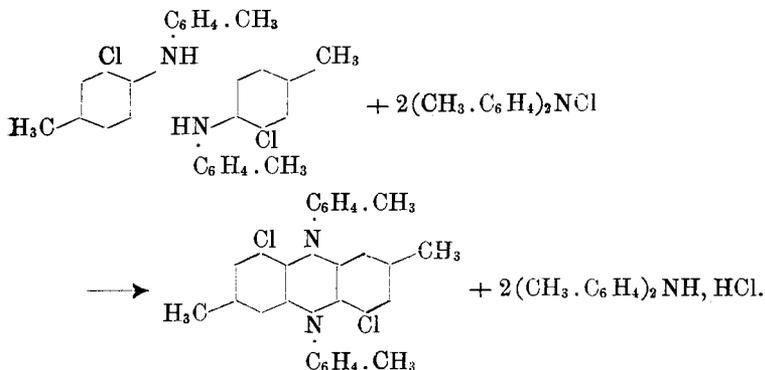
Wesentlich anders als beim Tetraphenylhydrazin selbst ist der Spaltungsverlauf beim *p*-Tetratolyhydrazin, und, wie aus der folgenden Abhandlung zu ersehen ist, in der *p*-methoxylierten Reihe. Hier treten 2 Mol. des Chloramins in der *o*-Stellung unter doppelter Chlorwasserstoff-Abspaltung zusammen, und es entsteht das Ringsystem des Phenazins und zwar in Gestalt der noch unbekanntenen, vollständig substituierten Derivate:



Die eigenartige Natur dieser neuen Gruppe ist im 2. Kap. behandelt. Neben diesem halogenfreien Reaktionsprodukt tritt noch in beträchtlicher Menge halogenhaltige Substanz auf¹⁾, deren Isolierung nunmehr auch gelungen ist. Es handelt sich dabei um das im Kern dihalogenierte Phenazin, dessen nahe Beziehungen zur Grundsubstanz durch energische Reduktion aufgedeckt wurden. Die Entstehung des chlorierten Phenazins zeigt, daß hierbei neben der Einwanderung in den Kern noch eine Oxydationswirkung des Chloramins eine Rolle spielt, wie sie auch bei den ähnlich gebauten Chinonchlorimiden, $=\text{C}_6\text{H}_4=\text{NCl}$ bekannt ist. Und zwar erstreckt sich diese Oxydation

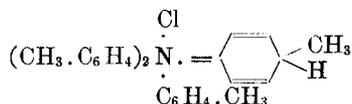
¹⁾ Diese Berichte **40**, 4267 [1907].

auf zuerst entstandenes Chlorditolyamin, im Sinne folgender Gleichung:

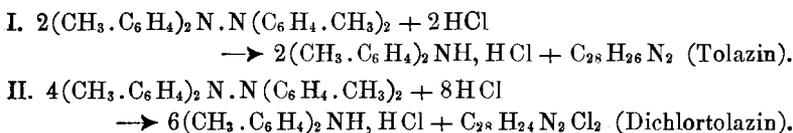


Diese Auffassung des Vorgangs läßt erheblich mehr *p*-Ditolyamin erwarten, als der einfachen acidolytischen Spaltung des Tetra-tolylylhydrazins (50 %) entspricht. Die quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte, die sich im speziellen Teil findet, trägt dem vollkommen Rechnung.

Somit verläuft die Spaltung des *p*-Tetra-tolylylhydrazins über das violette chinoide Hydrazoniumchlorid



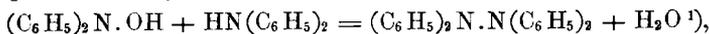
nach den beiden folgenden Gleichungen:



Das hypothetische Diphenyl-hydroxylamin.

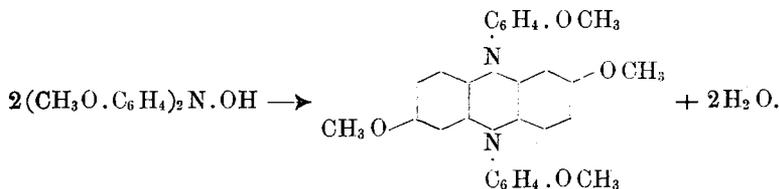
Die erste Form der Spaltung findet nun ebenso wie mit Chlorwasserstoff auch mit Schwefelsäure, Essigsäure, Phenolen und anderen Säuren statt; es ist also nicht nur das Halogen am Stickstoff, das die erwähnten Veränderungen veranlaßt, sondern auch die ihm gleichwertigen Säurereste $\text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}$, $\text{O} \cdot \text{COCH}_3$, $\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ usw. Die Verbindungen dieser Reihe von der allgemeinen Konstitution $(\text{Ar})_2\text{N} \cdot \text{OR}$ sind aber, ebenso wie die Chloramine selbst, Abkömmlinge des von mir seit längerer Zeit gesuchten Diphenyl-hydroxylamins, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{OH}$, das ich auch auf dem Wege dieser Spaltungen zu erhalten hoffte. Die

große Reaktionsfähigkeit jener spezifischen Gruppe macht nun ohne weiteres begreiflich, daß statt der Diphenylhydroxylamin-Derivate stets Reaktionsprodukte von ihnen auftreten, so außer den im Vorstehenden erwähnten, bei der Oxydation von Diphenyl- und Ditolyldiamin die entsprechenden Hydrazine nach der Gleichung

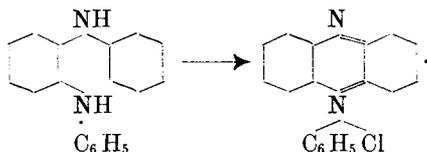


unter Bedingungen, die Wolfenstein²⁾ in der aliphatischen Reihe die sekundären Hydroxylamine in die Hand gaben.

Bei der Oxydation des *p*-Dianisylamins geht die Wirkung des Oxydationsmittels um eine Stufe weiter; Tetraanisylhydrazin ließ sich so nicht erhalten, sondern es entsteht sofort das ditertiäre Azin, ohne Zweifel unter Wasserabspaltung aus 2 Mol. des unbeständigen Hydroxylamins:



Einen ähnlichen Verlauf dürften auch die durch die Arbeiten von Witt, Nietzki, Fischer und Hepp, Kehrman u. a. in Fülle bekannten Oxydationsvorgänge nehmen, die von Diphenylamin-Derivaten in die Safraninreihe hinüberleiten, z. B.:



Hier, wie bei vielen ähnlichen Reaktionen, werden wohl die bei ihrer Veränderlichkeit bisher nicht auffindbaren Derivate des Diphenylhydroxylamins die Rolle wichtiger Zwischenträger spielen.

2. Kap. Die ditertiären Dihydro-phenazine.

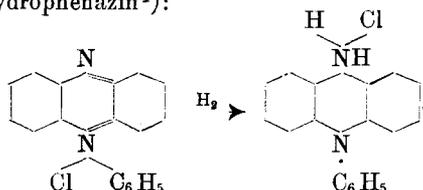
Von dieser neuen Klasse von Verbindungen wurden bis jetzt drei Vertreter erhalten, Ditolyl-dihydro-tolazin und dessen Dichlorderivat bei der Chlorwasserstoffspaltung des Tetratolylhydrazins und Diani-

¹⁾ Die gleiche Umsetzung des Chloramins bildet jedenfalls die Ursache dafür, daß diese Verbindung sich nicht aus Diarylamin und Hypochlorit gewinnen läßt, sondern daß auch das Hydrazin entsteht.

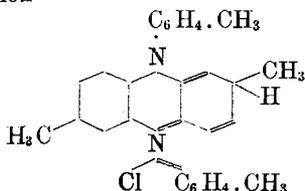
²⁾ Mamlock und Wolfenstein, diese Berichte **33**, 159 [1900].

syl-dihydro-anisazin durch direkte Oxydation von *p*-Dianisylamin. Da die Gewinnung des *p*-Tetranisylhydrazins, $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3)_2$, bisher nicht geglückt ist, ließ sich die Anisazin-Synthese aus dem Hydrazin hier nicht durchführen; jedoch wird in der folgenden Abhandlung gezeigt, daß die Spaltung des *p*-Tetranisyltetrazons, $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3)_2$, in vollkommen gleichwertiger Weise zum Dianisyl-anisazin führt.

Die ditertiären Phenazinderivate, die man vielleicht am besten als Perazine bezeichnet — per im Sinne von erschöpfend substituiert — lehnen sich in der Reihe der bekannten Phenazinverbindungen an die wenig untersuchten, unbeständigen Leukokörper an, die durch Reduktion der Phenyl-phenazoniumsalze entstehen, im einfachsten Fall an das Phenyl-dihydrophenazin¹⁾:



Hier findet man noch schwache Basizität, die den neuen Verbindungen — Triphenylamin-Abkömmlingen — als solchen fehlt; sie sind auch, im Gegensatz zu jenen höchst oxydablen Substanzen, gegen Oxydation völlig resistent. Und doch gehen aus den an sich gelben bis orangefarbenen Perazinen durch direkte Aufnahme von Säuremolekülen in wasserfreiem Medium, zeitlich verfolgbare, intensiv farbige, beständige Salze hervor, denen ihrerseits erheblich starke Farbbasen zugrunde liegen; diese Farbsalze entstehen mit Mineralsäuren, Carbonsäuren, ja schon mit Phenolen, in der Kälte langsam, beim Erwärmen sofort und zwar, wie hervorgehoben sei, ohne Oxydationswirkung von seiten der Atmosphäre. Nach den Beobachtungen über die Salzbildung der Tetraarylhydrazine unterliegt es keinem Zweifel, daß die Salze der gleichen Gruppe quartärer Chinol-imoniumverbindungen angehören, daß also dem Chlorhydrat des Ditolyl-dihydro-tolazins die Konstitution

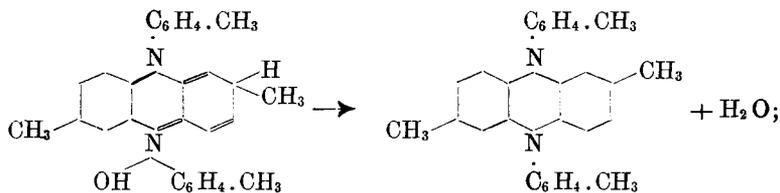


zukommt.

¹⁾ F. Kehrman, *Ann. d. Chem.* **322**, 69.

Die Salze sind im allgemeinen einsäurig, mit Ausnahme derer des Dichlortolazins, in denen 2 Mol. Säure (Salzsäure) gebunden sind. Ihre Farbe ist beim Tolazin selbst grün, beim Dichlortolazin braunstichig rot, beim Anisazin violettrot; die Krystalle zeigen lebhaften Bronzeglanz und das prächtige Aussehen vieler Farbstoffe. Wolle wird rasch und echt, allerdings in stumpfen Tönen angefärbt. Die Löslichkeit der Chloride ist in Wasser zumeist bedeutend, die aller Salze in Alkohol sehr groß.

Die wäßrigen Lösungen besitzen den charakteristischen bitteren Geschmack der Phenazoniumsalze. Die ganze Reihe zeigt ein charakteristisches Absorptionsspektrum mit einem stark und einem wenig ausgeprägten Streifen, die ähnlich wie die im Spektrum der Fuchsin salze liegen. — Hydrolyse ist auch nicht spurenweise wahrnehmbar; eine bis zum äußersten verdünnte, wäßrige Lösung behält beim Schütteln mit Äther vollkommen ihren Farbwert. Durch Soda werden die Salze nur teilweise zerlegt, wahrscheinlich ähnlich wie die Rosanilinsalze in Abhängigkeit von einem Gleichgewichte; kaustisches Alkali bringt die Basen zur Abscheidung, die sich überraschender Weise nur langsam und unvollständig zu den Azinen anhydrieren:

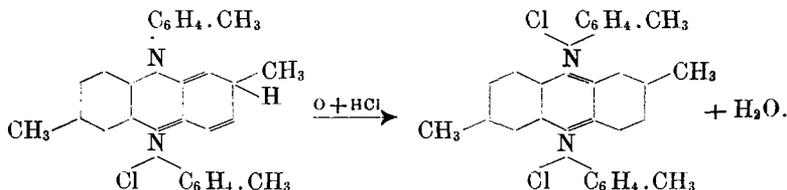


nur die Salze des Dichlortolazoniums zerfallen mit Alkali glatt in die Komponenten zurück. Eine bequeme Spaltung ist dagegen bei allen Salzen durch Zinkstaub und Essigsäure möglich.

Der komplizierte Verlauf der Zerlegung durch Alkalien, bei der anscheinend Pseudobasen, vielleicht auch Oxydationsprodukte auftreten, hat die Natur dieser Salze lange im Dunkel gehalten, obwohl sie schon anfangs bei der Spaltung des Tetratolylhydrazins in Erscheinung traten und damals auch erwähnt wurden. Erst durch die Untersuchung des Anisazins und durch die Gewinnung des Tolazins aus der Dichlorverbindung wurde es möglich, die Azine selbst aus dem Spaltungsgemisch herauszuholen, worauf erst hier nachdrücklich aufmerksam gemacht wurde. Demgemäß treten also die ditertiären Azine bei der Säurespaltung der Tetraarylhydrazine in Gestalt der tief-farbigsten Azoniumsalze auf, und die früher aufgestellte These, daß alle Reaktionen, bei denen β,β -Diphenylhydroxylamin oder seine Derivate entstehen sollten, von lebhaften Färbungen begleitet seien,

findet durch die Erforschung der Reaktion und dieser Salze ihre, wenn auch unerwartete Bestätigung.

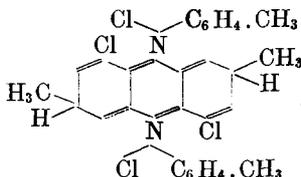
Durch Oxydationsmittel werden die Perazoniumsals in Abkömmlinge einer andersfarbigen Salzreihe verwandelt. Diese Reaktion ist noch nicht näher untersucht. Es liegt nahe, zu vermuten, daß hierbei ein Übergang der *p*-Chinol-imoniumreihe in die *o*-chinoide Bis-Phenazoniumreihe erfolgt.



Spezieller Teil.

p-Tetratolyl-hydrazin und Chlorwasserstoff.

Setzt man zu einer Lösung von 2.5 g Tetratolylhydrazin in wenig Chloroform unter guter Kühlung im Kältegemisch tropfenweise 20 ccm 4-prozentige ätherische Salzsäure, so erhält man zuerst die violette Lösung des Chinol-imoniumsalzes, die nach kurzer Zeit schon ihren Ton nach Rot hin ändert und nach einigem Stehen stark grünlich geworden ist. Über Nacht setzen sich, namentlich auf Zusatz von wenig Benzol, am Boden in geringer Menge (0.1 g) glänzende, dunkelgrüne Krystalle in flachen Nadeln ab, das Chlorhydrat des Dichlor-ditolyl-tolazoniums,



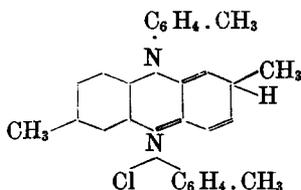
Eine Bestimmung des abspaltbaren Chlors aus der rohen Substanz zeigte, daß beide Stickstoffatome an der Salzbildung beteiligt sind.

0.0558 g Sbst.: 0.0322 g AgCl.

$\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{HCl}$. Ber. Cl 13.40. Gef. Cl 14.28.

Daneben wurden bei der Zerlegung durch Alkali 0.051 g anstatt 0.0485 g Dichlortolazin erhalten. Das Chlorhydrat ist unlöslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln, leicht löslich in Aceton, Chloroform und Alkohol, mit schöner braunroter Farbe, die sehr an die Zweifarbigkeit von Safraninlösungen erinnert; die dicke

Schicht ist im durchfallenden Licht gelbbraun, die dünne schön kar-
moisinrot. An der Luft ist das Salz beständig. Durch Alkalien, schon
durch Soda und Ammoniak findet glatte Zersetzung in Salzsäure und
Dichlor -ditolyl-dihydrotolazin statt. In größerer Menge findet
sich diese Substanz in der ursprünglichen Lösung vor, die man mit Äther
versetzt und mehrere Male mit Wasser tüchtig durchschüttelt; dabei wird
das noch gelöste Chlorhydrat hydrolytisch zerlegt, und das schwer lös-
liche Dichlortolazin scheidet sich als hellrotes Pulver ab; teilweise bleibt
es in Äther mit starker Fluorescenz gelöst. Man filtriert, trocknet den
Äther und erhält nach dem Wegdampfen 2 g eines rasch krystallisie-
renden Rückstandes, der fast ganz aus *p*-Ditolylamin besteht; von einer
geringen Menge unlöslichen Dichlortolazins trennt man durch Gasolin.
Ausbeute im ganzen 0.5 g Dichlortolazin und 1.8 g Ditolylamin. Der
waßrige Auszug ist intensiv grün gefärbt von dem nicht hydrolysier-
baren Chlorid des Tolazoniums



Durch Zusatz von wenig Zinkstaub wird das Salz zersetzt, das
abgeschiedene Tolazin wird in Äther aufgenommen und in der unten
zu beschreibenden Weise gereinigt und agnosziert. Wie man sieht
wird bei der Spaltung von Tetratolylhydrazin durch Chlorwasserstoff
vorwiegend Dichlortolazin und zwar angenähert im Sinne der oben
gegebenen Gleichung II (vergl. S. 3482) gebildet.

Zur Analyse wurde das Dichlortolazin zweimal aus heißem
Xylol umkrystallisiert, in dem es mit braungelber Farbe und starker,
leuchtend grüner Fluorescenz auch in der Hitze ziemlich schwer lös-
lich ist. Andere Lösungsmittel nehmen die Substanz kaum auf, am
ehesten noch Chloroform. Aus Xylol erhält man sie in ziemlich großen,
granatroten, vierseitigen Prismen von starkem Oberflächenglanz; zer-
rieben werden sie zu einem hellzinnberroten Pulver.

0.1426 g Sbst.: 0.3813 g CO₂, 0.0684 g H₂O. — 0.1679 g Sbst.: 0.4514 g
CO₂, 0.0806 g H₂O. — 0.1472 g Sbst.: 0.0897 g AgCl. — 0.1250 g Sbst.:
0.0762 g AgCl.

C₂₈H₂₄N₂Cl₂. Ber. C 73.20, H 5.23, Cl 15.47.
Gef. » 72.92, 73.32, » 5.33, 5.33, » 15.07, 15.02.

Die Verbindung ist von außerordentlicher Beständigkeit; sie läßt
sich unzersetzt sublimieren, im Schmelzpunktsrohr beginnt sie erst von

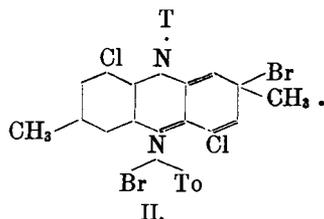
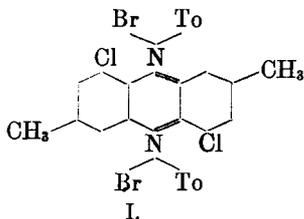
360° ab langsam schwarz zu werden, ohne zu schmelzen. Durch atherische Salzsäure entsteht das schon oben besprochene Perazoniumchlorid, dessen allmähliche Bildung in der kalt gesättigten Xylollösung an der zunehmenden Vertiefung der Farbe gut verfolgt werden kann. Eine Bestimmung des abgespaltenen Chlors aus dem rohen, in breiten, glänzenden Nadeln krystallisierenden Salz lehrte, daß hier, wie oben, zwei Mol. Säure gebunden sind.

0.082 g Sbst.: 0.0421 g AgCl.

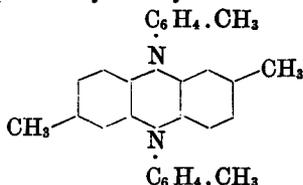
$C_{28}H_{24}N_2Cl_2 \cdot 2HCl$. Ber. Cl 13.40. Gef. Cl 12.70.

Der Sitz der beiden Chloratome dürfte im Phenazinring zu suchen sein, einmal wegen der starken optischen Beeinflussung des Moleküls (Fluorescenz) und dann namentlich wegen der stark verminderten Basizität der Azoniumform gegenüber dem chlorfreien Azin. Durch Eisessig und Phenol wird auch in der Wärme kein Phenazoniumsalz gebildet. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit braungrüner Farbe, Salpetersäure mit gelbstichig roter; hierbei entsteht ein Salz der Oxydationsreihe, von der im allgemeinen Teil die Rede war.

Dichlor-ditolyl-dihydrotolazin und Brom. Versetzt man die kalt gesättigte Xylollösung (0.5 g) mit Brom in Benzol (0.2 g = 1 Mol.), so fällt sofort ein dunkelviolettrottes Additionsprodukt (0.6 g) in sehr feiner Verteilung aus. Bei der sehr geringen Löslichkeit, selbst in Chloroform und Alkohol, wurde auf eine Reinigung verzichtet. Durch Zinkstaub und wenig Eisessig wird es in alkoholischer Suspension glatt in Dichlortolazin und Bromwasserstoff zerlegt, ist also ein einfaches Additionsprodukt von Brom und zwar, wie die quantitativen Verhältnisse der Darstellung und eine Brombestimmung zeigen (gefunden wurden 31.53 anstatt 28.18 %), von nur einem Mol. Brom. Ob es der *o*-Bis-Phenazoniumreihe I oder, was der Farbe der Lösungen nach wahrscheinlicher ist, der *p*-Chinol-imoniumreihe II angehört, muß durch das weitere Studium der beiden möglichen Salzreihen in Erfahrung gebracht werden.



In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Bromid mit der gelbroten Farbe der Oxydationsreihe.

p-Ditolyl-dihydrotolazin,

Durch energische Einwirkung von naszierendem Wasserstoff kann das Chlor in dem eben behandelten Azin durch Wasserstoff ersetzt werden; dazu eignet sich allein Natrium und Amylalkohol in Xylollösung. Zu 3 g Dichlortolazin in 180 ccm siedendem Xylol und 30 ccm Amylalkohol wird nach und nach Natrium in kleinen Stücken gegeben. Das Metall wird langsam verbraucht und in dem Maß, wie es sich löst, durch neues ersetzt. Nach mehrstündigem Kochen läßt man erkalten, zersetzt die letzten Reste von Natrium durch Wasser, bläst Xylol und Amylalkohol durch Wasserdampf weg, filtriert den kristallinen Rückstand ab und reinigt ihn durch wiederholtes Umkristallisieren aus heißem Benzol, dem man in der Wärme das 1 $\frac{1}{2}$ -fache Volumen absoluten Alkohols zusetzt. Man erhält so das Tolazin schließlich in langen, orangegelben, glitzernden Nadeln vom Schmp. 269°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und seinen Homologen mit schwacher Fluorescenz, schwerer in Aceton, Äther, kaum in den Alkoholen und Gasolin. Mit dem Dichlortolazin teilt es die große Beständigkeit; es ist, im Reagensglase vorsichtig erhitzt, unzersetzt destillierbar. Die Ausbeute ist quantitativ.

0.1286 g Sbst.: 0.4048 g CO₂, 0.0804 g H₂O. — 0.1556 g Sbst.: 10.4 ccm N (21°, 720 mm).

C₂₈H₂₆N₂. Ber. C 86.15, H 6.66, N 7.18.

Gef. » 85.85, » 6.94, » 7.13.

Molekulargewichts-Bestimmung: 0.1657 g Sbst. in 16.75 ccm Benzol. Depression 0.137°.

Mol.-Gew. Ber. 390. Gef. 367.

Obwohl Ditolyl-dihydrotolazin, wie schon oben erwähnt und wie noch des näheren darzutun sein wird, aus der direkten Spaltung des Tetra-tolylhydrazins mit Säure hervorgeht, hat sich doch zur präparativen Gewinnung die Reduktion des Dichlortolazins als ausgiebigste Methode erwiesen, namentlich bei der Bequemlichkeit, mit der die später zu behandelnde Doppelverbindung mit Phosphoroxychlorid darstellbar ist.

Ditolyl-dihydrotolazin zeigt an und für sich keineswegs den Charakter einer Base; mit wäßrigen Säuren kann es erhitzt werden, ohne sich zu einem Salz zu lösen. Dagegen wird es durch in Alkohol oder Äther gelöste Säuren in der Wärme sofort, in der Kälte allmählich

in die dunkelgrünen Azoniumsalze verwandelt. Durch Pracht der Krystallisation ist das Chlorhydrat ausgezeichnet, das auch als Ausgangsmaterial für die anderen Salze dient. Zu seiner Darstellung versetzt man die Lösung von 1 g Tolazin in trockenem Benzol unter Eiskühlung mit 10 ccm 4-prozentiger ätherischer Salzsäure. Dabei tritt eine ganz geringe Braunfärbung auf; nach einigem Stehen ist die Lösung bei beginnender Krystallisation tiefgrün geworden, und über Nacht kommt das Salz in reichlicher Menge (1 g) zur Abscheidung. Dunkelgrüne, breite, glänzende Nadeln, das Pulver ist braunstichig-dunkelgrün. In Wasser löst sich das Chlorhydrat ziemlich leicht mit dunkelgrüner Farbe, in der Verdünnung wird der Ton gelbstichig. Wolle wird in einem unscheinbaren Braun, aber echt angefärbt. Die Löslichkeit ist in Chloroform, Alkohol, Aceton groß, minimal in Benzol, Ligroin, Äther. Bei einem Überschuß von Chlorwasserstoff scheint die Azoniumbase zwei Mol. Säure, das eine aber nur lose, zu binden, denn beim Umkrystallisieren geht der Salzsäure-Gehalt mehr und mehr zurück. So zeigte ein in großen Krystallen erschienenenes Rohprodukt ohne weitere Reinigung 13.68 % Cl, zweimal umkrystallisiert noch 11.58 %, während das Tolazoniummonochlorid 8.32 %, das Dichlorid 15.33 % verlangt.

Es besteht also, wie dies auch beim Anisazin hervortritt, die Neigung zur Bildung saurer Salze. Daß aber die normale Salzreihe nur ein Mol. Säure enthält, geht aus der Analyse des Nitrats hervor. Dieses schwer lösliche Salz fällt auf Zusatz einer konzentrierten Salpeterlösung aus der wäßrigen Chlorhydratlösung in feinen dunkelgrünen Nadelchen; es zersetzt sich bei 236° unter Schwärzung, ist schwer, aber doch merklich in Wasser, leicht in Alkohol löslich.

0.1198 g Sbst.: 10.2 ccm N (22°, 721 mm).

$C_{28}H_{26}N_3 \cdot HNO_3$. Ber. N 9.23. Gef. N 9.14.

Versetzt man die wäßrige Suspension des Nitrats mit einigen Tropfen Salpetersäure, so erhält man sofort die gelbstichigrote Lösung eines Oxydationsprodukts. Sie entsteht, genau wie beim Dichlor-tolazin, auch aus der braungrünen Lösung des Azins in konzentrierter Schwefelsäure mit Nitrit Bichromat, Bleisuperoxyd usw.; ebenso in der wäßrigen Lösung des Chlorhydrats mit einem Überschuß von Eisenchlorid. Andere noch dargestellte Salze, Nitrat, Chloroplatinat, ferner das Doppelsalz mit Quecksilberchlorid sind schwer lösliche, wenig charakteristische Niederschläge; auch das (ziemlich leicht lösliche) Eisenchlorid-Doppelsalz ist zum Nachweis wenig geeignet. Durch Eisessig wird das Tolazin in der Kälte wegen der geringen Löslichkeit nur allmählich, in der Wärme sofort in das grüne Tolazoniumacetat verwandelt, in gleicher Weise durch Phenol und *m*-Kresol in die ent-

sprechenden Salze. Mit Brom in Benzol entstehen sofort die dunkelgrünen, in den meisten Lösungsmitteln schwer löslichen Nadelchen eines Bromids.

Die Zerlegung der Salze. Versetzt man die wäßrige Lösung des Tolazoniumchlorids mit Soda, so wird nur ein Teil der organischen Substanz in bräunlichen Flocken zur Fällung gebracht; die Lösung behält, wenn auch abgeschwächt, ihre grüne Farbe. Dagegen kann man durch Ätznatron die Base ganz ausfällen, allerdings auch nicht sofort, sondern ähnlich, wenn auch weit ausgeprägter, wie bei den Pararosanilin-Salzen erfolgt die Ausfällung unter allmählichem Zerfall der löslichen Farbbase. Dieser Zerfall führt nur zum Teil zum Tolazin zurück, daneben entstehen Umwandlungsprodukte von basischem Charakter, die in wäßrigen Säuren sich wieder zu farbigen Salzen lösen. Durch Alkohol lassen sich diese Beimengungen vom Tolazin wegnehmen, das dann durch Krystallisation gereinigt und identifiziert werden konnte. Wesentlich glatter führt die Rückwärtsspaltung durch alkoholisches Kali zum Tolazin; auch in diesem Falle verliert die alkalische Lösung nur langsam ihre Farbe, während das Tolazin auskrystallisiert. Schließlich hat man noch in der Verwendung von Zinkstaub ein Mittel zur Zerlegung; dabei tritt keine Reduktion, sondern lediglich Zerfall in die Komponenten ein.

p-Tetratolyl-hydrazin und Eisessig.

Nachdem die Eigenschaften des Ditolyldihydrotolazins im Vorstehenden beschrieben sind, ist nachzutragen, daß der Nachweis dieser Substanz bei der oben behandelten Chlorwasserstoff-Spaltung (S. 3487), wie auch bei der durch Schwefelsäure in der angegebenen Weise (Zerlegung durch Zinkstaub, Schmelzpunkt, Salzbildung) geführt wurde. Die auffallend leicht verlaufende Einwirkung des Eisessigs auf Tetratolylhydrazin sei hier noch angeführt. Sie zeigt äußerst anschaulich die primäre Salzbildung und den auf dem Fuß folgenden Zerfall in Ditolylamin und Ditolyltolazoniumacetat. Übergießt man gepulvertes Tetratolylhydrazin mit Eisessig, so gewahrt man nach und nach schon in der Kälte eine beginnende Rosafärbung; bei ganz gelindem Erwärmen im Wasserbad färbt sich die Lösung tief dunkelviolet (chinoides Hydrazoniumacetat), um dann bald, nach 1—2 Minuten in Dunkelgrün umzuschlagen (Tolazoniumacetat). Setzt man jetzt Wasser zu, so krystallisiert reines *p*-Ditolylamin aus (durch Schmelzpunkt und Nitrosaminbildung, wie in allen Fällen nachgewiesen); die wäßrige Lösung wird nach dem Ausäthern mit Zinkstaub in der Kälte entfärbt, das abgespaltene Ditolyldihydrotolazin in Äther aufgenommen und wie oben scharf als solches nachgewiesen.

Tetratolyl-hydrazin und Phosphoroxychlorid, Phosphor-trichlorid, Benzoylchlorid.

Die Perhaloide (PCl_5 , SbCl_5 , SnCl_4 , FeCl_3 usw.) bilden mit Tetratolyhydrazin die in der III. Abhandlung beschriebenen violetten Chinol-imoniumverbindungen. Im Gegensatz zu ihnen treten die in der Überschrift genannten Chloride bei vollkommenem Wasserausschluß nicht in Reaktion. Nur wenn Wasser zutreten kann, also im offenen Gefäß, stellt sich nach kurzer Zeit Krystallisation ein, große, dunkelgrüne, glänzende Prismen, die schon lange aufgefunden waren, aber erst in letzter Zeit in ihrer Zusammensetzung erkannt wurden. Bei der Spaltung mit Alkalien entstehen daraus das Dichlortolazin, Phosphorsäure, phosphorige Säure bezw. Benzoesäure und, was überraschend war, Tetratolyl-hydrazin. Die genaue Untersuchung der Phosphoroxychloridverbindung lehrte, daß als Grundlage Dichlortolazoniumchlorid und -phosphat in festem Verhältnis anzusehen sind, entstanden aus der normalen Einwirkung des allmählich in Freiheit gesetzten Chlorwasserstoffs. Diesen Salzen ist ein Molekül Phosphoroxychlorid an- und ein Molekül Tetratolyhydrazin eingelagert, wahrscheinlich in chinhydronartiger Bindung. Die Analysen, die mit jeweils verschiedenem Material vorgenommen wurden, weisen auf die Einheitlichkeit der Verbindung.

Die Darstellung ist sehr einfach: 6-mal 5 g Tetratolyhydrazin in je 20 ccm Benzol werden mit je 2 g Phosphoroxychlorid unter Kühlung mit Eiswasser versetzt, wobei Spuren freier Salzsäure vorübergehende Violettfärbung hervorrufen. Dann läßt man die braungrüne Lösung im offenen Kolben stehen und erhält schon nach kurzer Zeit die ersten Krystalle, die nach 3—4 Tagen zur maximalen Abscheidung gelangt sind. Ausbeute 8—9 g. Die dunkel gefärbte Benzollauge enthält 18—22 g *p*-Ditolyamin, die regeneriert, zu Tetratolyhydrazin oxydiert und von neuem für die Reaktion benutzt werden können. Da die Doppelverbindung mit Alkali sofort reines Dichlortolazin liefert, bildet diese Art der Tetratolyhydrazin-Spaltung durch langsam entstehenden Chlorwasserstoff die beste Darstellungsmethode für Ditolyldichloridhydrotolazin und indirekt auch für Ditolyldihydrotolazin selbst. Zur Reinigung der Substanz löst man in möglichst wenig warmem Chloroform und setzt das 2—3-fache Volumen heißen Benzols zu. Beim Erkalten erhält man prächtige, glitzernde, dunkelgrüne Schuppen; in großen Säulen mit zwillingsartiger Verwachsung erscheint der Körper aus heißem Alkohol. Die Analysesubstanz wurde jeweils bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum über Schwefelsäure und festem Paraffin getrocknet.

0.0940 g Sbst.: 0.2151 g CO_2 , 0.0453 g H_2O . — 0.1230 g Sbst.: 5.01 ccm N (15° , 721 mm). — 0.1243 g Sbst.: 0.2849 g CO_2 , 0.0562 g H_2O . — 0.1554 g Sbst.: 0.1111 g AgCl, 0.0203 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — 0.1328 g Sbst.: 0.3050 g CO_2 , 0.0612 g H_2O . — 0.1415 g Sbst.: 0.1080 g AgCl, 0.0205 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — 0.1127 g Sbst.: 0.0797 g AgCl, 0.0182 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$(C_{28}H_{24}N_8Cl_2)_2 \cdot C_{28}H_{28}N_2, HCl \cdot PO_4H_3 \cdot POCl_3.$

Ber. C 63.08, H 5.00

Gef. » 62.41, 62.51, 62.64, » 5.33, 4.84, 5.12,

Ber. N 5.25, Cl 17.77, P 3.87.

Gef. » 4.52, » 17.68, 18.88, 17.52, » 3.65, 3.97, 4.45.

Mit der aus der Analyse hervorgehenden Zusammensetzung deckten sich auch die Bestimmungen des durch Alkali als Salzsäure abspaltbaren Chlors:

0.3480 g Sbst.: 0.1288 g AgCl. — 0.1640 g Sbst.: 0.0696 g AgCl,
0.0232 g $Mg_2P_2O_7$. — 0.70 g Sbst.: 0.25 g AgCl.

Ber. Cl 8.87, P 3.87.

Gef. » 9.25, 10.5, 9.0, » 3.92.

Ferner der Verbrauch von Zinnchlorür (titrimetrisch):

0.0394 g verbrauchten 0.00486 g $SnCl_2$ (0.00468).

0.0566 g „ 0.00935 g „ (0.00673).

Das Reduktionsmittel wird hierbei nur für die Reduktion des Tetratolyldiazins zu Ditolyldiamin verbraucht; letzteres wurde von dem gleichzeitig in Freiheit gesetzten Dichlortolozin durch Äther und Gasolin leicht getrennt. Auch mit Zinkstaub findet schon in der Kälte glatte Zerlegung und Reduktion statt; hierbei wurden bei einem rohen Versuch aus 0.8 g der Doppelverbindung 0.2 g *p*-Ditolyldiamin erhalten, ebenso viel, als sich auch aus der oben gegebenen Zusammensetzung berechnet. Die Isolierung des Tetratolyldiazins aus der Substanz geschah durch Zerlegung mit Alkali in alkoholischer Lösung: man setzt einen kleinen Überschuß an alkoholischer Kalilauge zu, der sofortige Entfärbung und nahezu völlige Abscheidung des Dichlortolozins als ziegelrotes Pulver bewirkt. Das Filtrat läßt auf vorsichtigen Wasserzusatz, der keine Trübung hervorbringen darf, das Tetratolyldiazin in harten, glänzenden, gelben Krystallen herauskommen, die nach einmaliger Krystallisation aus Aceton die charakteristische Form, Schmelzpunkt (Mischprobe bei 138°) und Eigenschaften jenes Körpers besaßen.

Die Oxydation des *p*-Dianisylamins.

p-Dianisylamin, $(CH_3O \cdot C_6H_4)_2NH$.

Versuche, dieses noch unbekanntes Amin durch Zusammenschmelzen von *p*-Anisidinchlorhydrat mit *p*-Anisidin nach der Hofmannschen Synthese zu gewinnen, führten früher zu der unerwünschten Bildung eines violetten Farbstoffs. Erst die ausgezeichnete Synthese von I. Goldberg¹⁾ hat mich in die Lage versetzt, die für mich schon seit langem wichtige Ausgangssubstanz leicht zu erhalten.

15 g Acetyl-*p*-anisidin, 21 g *p*-Jodanisol, 6.5 g Kaliumcarbonat, 0.4 g Naturkupfer C und wenig Jod werden in 90 ccm Nitrobenzol 24 Stunden lang zum Sieden erhitzt; dann wird alles Flüchtige mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand in Äther aufgenommen, nach dem Abdampfen des

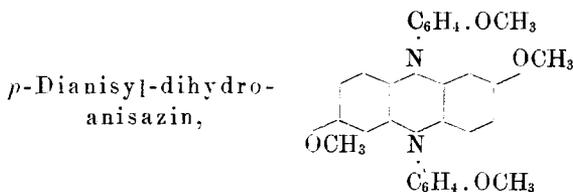
¹⁾ Diese Berichte 40, 4541 [1908].

Athers in 15 ccm Alkohol gelöst und nach Zugabe von 25 ccm konzentrierter Salzsäure durch 2-stündiges Kochen die Acetylverbindung $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ verseift. Man dampft hierauf den Alkohol und gebildeten Essigester am besten im Vakuum ab, schüttelt den Rückstand mit Äther durch und versetzt nach und nach im Scheidetrichter mit dem gleichen Volumen Wasser und der zur Neutralisation nicht ganz hinreichenden Menge fester Soda. Unlösliche Harzmassen werden dabei reichlich abgeschieden, während *p*-Dianisylamin leicht in Lösung geht. Nach genügender Behandlung mit Äther wird mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther auf dem Wasserbad weggedampft und der Rückstand, noch ehe er fest wird, in wenig Alkohol (10 ccm) aufgenommen. Beim Erkalten krystallisiert die Base in breiten, glänzenden, rosafarbenen Schuppen aus, die für präparative Zwecke genügend rein sind. Die Ausbeute ist befriedigend. Aus 130 g Acetylanisidin wurden 190 g der rohen Acetylverbindung, 150 g rohes, aber schon vollkommen erstarrendes Dianisylamin und 85 g an reinem Präparat gewonnen. Dabei wurde allerdings der Inhalt der letzten Mutterlaugen nochmals mit starker Salzsäure (gleiche Menge Alkohol, doppelte an konzentrierter Salzsäure) verseift. Zur Analyse wurde unter Zusatz von Tierkohle wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Blätter vom Schmp. 103°.

0.1865 g Sbst.: 0.4990 g CO_2 , 0.1116 g H_2O . — 0.1858 g Sbst.: 11 ccm N (19.5°, 715 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 73.36, H 6.55, N 6.11.
Gef. » 72.98, » 6.65, » 6.38.

Leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform, heißem Alkohol, weniger leicht in Äther, schwer in kaltem Alkohol und Gasolin, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Die Verbindung schließt sich in ihren Eigenschaften dem Diphenylamin und *p*-Ditolylamin eng an; sie ist, wie diese, unzersetzt flüchtig, eine Steigerung der basischen Natur tritt nicht hervor. Konzentrierte Schwefelsäure löst farblos, ein Körnchen Nitrit bewirkt Blaufärbung.



Die Oxydation des *p*-Dianisylamins führte trotz Anwendung verschiedenartiger Oxydationsmittel nicht zum Tetraanisyl-hydrazin $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3)_2$, sondern stets weiter zum entsprechenden Azin.

10 g Dianisylamin, in wenig Aceton gelöst, werden im Kältegemisch allmählich mit einer gesättigten Lösung von Permanganat in

Aceton¹⁾ versetzt. Nach Verbrauch von 400 ccm läßt man bis zum Verschwinden der Farbe stehen, saugt vom Braunstein ab, dampft auf dem Wasserbad bis auf ca. 40 ccm ein und erhält so, schon in der Hitze beginnend, die erste Krystallisation von nahezu reinem Anisazin (2.5—3 g). Die Lauge wird von neuem mit 500 ccm Permanganatlösung oxydiert und gibt bei gleicher Aufarbeitung eine zweite Krystallisation von gleicher Menge. Man erreicht also einen Ertrag von 50—60 % der Theorie. Für die Analyse wurde das Präparat aus heißem Toluol umkrystallisiert; es erscheint daraus beim Erkalten in feinen, manchmal sternförmig gruppierten, hellgelben Nadelchen vom Schmp. 290°.

0.1148 g Sbst.: 0.3106 g CO₂, 0.0623 g H₂O. — 0.1327 g Sbst.: 8.1 ccm N (20°, 719 mm). — 0.1124 g Sbst.: 0.3071 g CO₂, 0.0580 g H₂O.

C₂₈H₂₆O₄N₂. Ber. C 74.00, H 5.73, N 6.17.
Gef. » 73.79, 74.51, » 6.03, 5.74, » 6.56.

Die Substanz löst sich leicht in heißem Äthylbromid, schwieriger in heißen aromatischen Kohlenwasserstoffen, mit hellgelber Farbe; sie ist wenig löslich in Aceton, Chloroform, kaum in Äther und in den Alkoholen. Beim Liegen an der Laboratoriumluft wird sie, ebenso wie das Tolazin, durch die Säuredämpfe dunkel gefärbt. Im Reagensglas erhitzt, ist sie zum großen Teil unzersetzt destillierbar. Von wäßrigen Säuren wird sie auch beim Kochen nicht angegriffen, ebenso ist sie gegen Alkalien äußerst beständig.

Die Anisazoniumsalze.

Auch hier bildet das Chlorhydrat das Ausgangsmaterial für die Azoniumreihe. Man erhält es unter ganz analogen Bedingungen, wie sie oben für das Tolazoniumchlorid angegeben sind, indem man die erkaltete Lösung von 1 g Anisazin in 350 ccm trocknen Toluols unter schwacher Kühlung mit 10 ccm 4-prozentiger ätherischer Salzsäure versetzt. Die anfangs ganz geringe Braunfärbung wird nach kurzem Stehen violett, und über Nacht hat sich das Chlorhydrat in grünlänzenden Nadeln abgeschieden (1 g). Leicht löslich mit intensiv rotvioletter, auch dichroisierender Farbe in Alkohol, Aceton, Chloroform, unlöslich in Äther, Benzol, Gasolin, beträchtlich in Wasser. Zur Reinigung krystallisiert man aus Aceton unter Zusatz der dreifachen Menge Benzol um. Auch hier wird bei einem Überschuß an Chlorwasserstoff mehr als ein Molekül Säure gebunden; das Plus geht auch

¹⁾ Das käufliche Aceton wurde zur Reinigung erst 2 Stunden mit Permanganat gekocht, dann abdestilliert und kochend mit dem gepulverten Salz gesättigt.

bei wiederholter Krystallisation langsam zurück. So wurden bei einmal umkrystallisiertem Salz an Präparaten von verschiedener Darstellung 10.78, 10.86, 11.13 % Cl gefunden; nach wiederholter Krystallisation noch 8.39 und 8.47 %, während das normale Azoniumchlorid, $C_{28}H_{26}O_4N_2 \cdot HCl$, 7.24 % verlangt. Dagegen zeigen Nitrat und Eisenchlorid-Doppelsalz die richtige Zusammensetzung. Jenes wurde aus der wäßrig-alkoholischen Lösung des Chlorids mit Salpeterlösung als fein verteilter, weinroter Niederschlag gefällt. Schmp. 223° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, leicht, mit der Farbe des Chlorids, in Alkohol.

0.1174 g Sbst.: 8.5 ccm N (17° , 719 mm).

$C_{28}H_{26}O_4N_2 \cdot HNO_3$. Ber. N 8.12. Gef. N 7.94.

Das Doppelsalz mit Eisenchlorid fällt in bronzeglänzenden, violett-roten Schuppen aus, wenn man die alkoholische Lösung des Chlorids (0.5 g) mit einer konzentrierten Lösung von Eisenchlorid (0.5 g) in Alkohol versetzt. Man erhält 0.5 g des schönen Doppelsalzes. Es löst sich beträchtlich in Wasser und Alkohol, leicht in Chloroform und kann durch Zusatz von Benzol aus diesem Lösungsmittel umkrystallisiert werden. Bei 210° schmilzt es zu einer dunkelroten Flüssigkeit; es läßt sich am besten zum scharfen Nachweis des Anisazins benutzen.

0.1681 g gaben nach Carius 0.1478 g AgCl, 0.0214 g Fe_2O_3 .

$C_{28}H_{26}O_4N_2 \cdot HCl \cdot FeCl_3$. Ber. Cl 21.74, Fe 8.58.

Gef. » 21.75, » 8.82.

Von weiteren Salzen, die aus dem Chlorid dargestellt wurden, seien erwähnt das in dunkelroten Nadelchen mit Bichromat ausfallende Chromat, das auch in heißem Wasser unlösliche Platinchlorid-Doppelsalz, die entsprechende Verbindung mit Chlorgold (dunkelgrüner Niederschlag), das in braungrünen Flocken ausfallende Pikrat und das rote, in Wasser schwer lösliche Sublimat-Doppelsalz. Auch das ferro- und ferricyanwasserstoffsäure Salz sind in Wasser unlöslich; jenes bildet einen rosenroten, dieses einen braunroten Niederschlag. Mit Jodkalium fällt das Jodid aus, löslich in Chloroform mit der charakteristischen roten Farbe.

Wolle wird von den Salzen des Anisazoniums rasch und echt angefärbt mit stumpf scharlachroter Farbe. Schließlich sei noch erwähnt, daß Anisazoniumchlorid von Pyridin ohne Veränderung gelöst wird, mit Anilin dagegen eine intensiv meerblaue Färbung gibt. (Anklänge an die Phenyl-phenazoniumreihe. Vergl. z. B. Kehrman und Schaposchnikoff, diese Berichte **30**, 2625 [1897]).

Von Eisessig wird Anisazin in der Kälte nach einigem Stehen langsam mit roter Farbe gelöst; beim Erwärmen erfolgt die Bildung des Azoniumacetats sofort. Ebenso erzeugen auch Phenol und Kresol mit großer Leichtigkeit ihre Salze. Von konzentrierter Schwefelsäure wird das Anisazin mit auffallend schön karmoisinroter Farbe gelöst.

Alle Anisazoniumsalze gehen mit Oxydationsmitteln sofort in eine grüne Oxydationsreihe über; so wird die wäßrige Lösung des Eisenchlorid-Doppelsalzes mit weiterem Eisenchlorid bald grün, die Suspension des Nitrats geht durch einige Tropfen Salpetersäure sofort mit der gleichen Farbe in Lösung; Anisazin selbst gibt mit Salpetersäure die gleiche grüne Lösung, auch mit Brom in Chloroform-Benzol erhält man das Bromid der grünen Reihe. Diese Oxydationen werden dadurch noch charakteristischer, daß die grünen Salze unbeständig sind; ihre Lösungen verändern nach kurzem Stehen ihren Ton, der über verschiedene Nuancen von Rot schreitend, schließlich bei einem reinen Karmoisin stehen bleibt. Diese Vorgänge, deren Wesen vorerst noch vollkommen dunkel ist, dienen bis jetzt nur diagnostischen Zwecken.

Die Zerlegung der Anisazoniumsalze geht in derselben Weise vor sich, wie sie für die Tolazoniumreihe beschrieben wurde; durch Zinkstaub und wenig Eisessig läßt die alkoholische Lösung das Anisazin in bräunlich gefärbten Flocken ausfallen, mit alkoholischem Kali krystallisiert es langsam in feinen Nadeln aus, denen ein brauner Farbstoff hartnäckig anhaftet; erst durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Xylol läßt sich das Anisazin rein erhalten und als solches sicher nachweisen. Auch in diesem Falle wird die Farbe der Lösung durch Alkalizusatz anfangs nicht geändert, ein Zeichen, daß die Farbbase eine Zeit lang in Lösung bestehen bleibt. Die Zersetzung mit wäßrigem Alkali gibt nur einen Teil Anisazin zurück, die Hauptmenge der Base erleidet andersartige Veränderungen, die noch zu untersuchen sind. Über die Bildung der Anisazoniumsalze durch Spaltung von Tetra-anisyltetrazen vergleiche man die folgende Abhandlung.

Absorptionsspektren.

Während die Farbstoffe der Phenyl-phenazoniumreihe (*as*-Diaminophenylphenazoniumchlorid¹⁾, Safranin, Phenylrosindulin, Mauvein²⁾ keine charakteristischen Erscheinungen im Absorptionsspektrum erkennen lassen, ist das Spektrum der neuen Reihe der Perazoniumsalze durch typische, selektive Absorption, durch scharf hervortretende Streifen ausgezeichnet, die in ihrer Lage eine auffallende Ähnlichkeit mit denen mancher Triphenylmethanfarbstoffe zeigen.

Wie hier, findet sich bei hinreichender Verdünnung ein scharf umrissenes Band in Grün und ein schwach hervortretender Streifen

¹⁾ Vergl. Kehrman, diese Berichte 28, 2611 [1895].

²⁾ Die selektive Absorption der drei Farbstoffe ist nach meinen Beobachtungen äußerst schwach ausgeprägt; Safranin zeigt ein eben noch sichtbares Band um 525 $\mu\mu$, Mauvein (in Alkohol) ein ebensolches bei 550—575.

weiter rechts im Bereich der Strahlen von kürzerer Wellenlänge. Zum Vergleich sei in der folgenden Tabelle auch die Lage der Streifen von Fuchsin und Phenolphthaleinnatrium angegeben.

Farbstoff	Lösungs- mittel	starker Streifen zwischen	schwacher Streifen bei
<i>p</i> -Tolazoniumchlorid	Wasser	480—495 $\mu\mu$	455
<i>p</i> -Dichlortolazoniumchlorid	Alkohol	510—525 »	—
<i>p</i> -Anisazoniumchlorid	Wasser	520—530 »	490
Fuchsin	Wasser	540—560 »	485
Phenolphthaleinnatrium	Wasser	545—570 »	—

553. Heinrich Wieland:

Zur Kenntnis der aromatischen Tetrazene (V.).

{Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.}

(Eingegangen am 3. Oktober 1908.)

Der primär erfolgende Übergang der Tetraarylhydrazine in die farbigen, chinoiden Hydrazoniumsalze ließ anfangs befürchten, daß infolge dieser Umlagerung der Verlauf der Spaltung verschleiert werde; klarer und übersichtlicher schienen die Verhältnisse bei den analog gebauten Tetrazenen¹⁾ $(Ar)_2N.N = N.N(Ar)_2$ zu liegen, wo die beiden typischen Stickstoffatome 1 und 4 durch die Azogruppe von einander getrennt sind, und wo eine Acidolyse, beispielsweise durch Salzsäure, neben dem entweichenden Stickstoffmolekül, Diarylamin und Diarylchloramin geben mußte:



Daß im übrigen die Spaltungserscheinungen der beiden Reihen im Wesen einander ähnlich seien, darauf deuteten schon die Angaben E. Fischers²⁾, bei der Einwirkung von Säuren auf die von ihm entdeckten Tetrazene entstünden intensive (blaue) Färbungen.

Im Anschluß an die in der IV. Abhandlung mitgeteilte Bearbeitung der *p*-Tolyl- und *p*-Anisylreihe wurden auch hier zuerst die gleichzeitig substituierten Tetrazene untersucht, für deren Gewinnung zuerst ein praktikabler Weg gefunden werden mußte. Während die Tolylverbindung verhältnismäßig leicht zu erlangen war, bereitete die Oxy-

¹⁾ Im Interesse einer konsequenten Benennung der Stickstoffketten ziehe ich diese Bezeichnung dem von E. Fischer eingeführten Namen »Tetrazon« vor; auf das Triazan und Triazen folgen Tetrazan und Tetrazen.

²⁾ Ann. d. Chem. 190, 170, 183.