

### 554. Stefan Gambarjan: Die Chlorwasserstoff-Spaltung des Tetraphenyl-hydrazins (VI).

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Straßburg.]

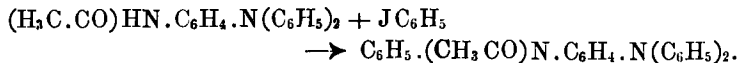
(Eingegangen am 3. Oktober 1908.)

In der ersten Mitteilung über die Reaktionen des Tetraphenyl-hydrazins<sup>1)</sup> war über die Zerlegung berichtet worden, die dieser Stoff in ätherischer Lösung mit wasserfreier Salzsäure erleidet. Es trat dabei anfangs intensive Grünfärbung auf, die im Laufe der Umsetzung wieder bis auf ein Minimum zurückging, während gleichzeitig salzsaures Diphenylamin in Krystallen zur Abscheidung kam. Die zweite Hälfte des Moleküls konnte zu jener Zeit nicht in reiner Form erhalten werden. Aus den Reaktionen und einer sehr schlecht stimmenden Chlorbestimmung, die mit der rohen Substanz ausgeführt wurde, wurde mit Vorbehalt der Schluß gezogen, daß *p*-Chlor-diphenylamin vorliege. Die erneute Bearbeitung des Themas ließ mich nun die zweite Spalthälfte in reiner, krystallisierter Form gewinnen und ihre Konstitution mit voller Sicherheit feststellen. Es zeigte sich dabei, daß neben Diphenylamin nicht *p*-Chlordiphenylamin, sondern eine andere sekundäre Base, nämlich *p*-Chloranilino-triphenylamin,  $(C_6H_4Cl)NH \cdot \langle \text{Hexagon} \rangle \cdot N(C_6H_5)_2$ , entstanden war. Die Konstitution wurde in der Weise festgelegt, daß der Körper mit Natrium und Alkohol entchlort und das halogenfreie Produkt mit dem auf dem Weg einwandfreier Synthese erhaltenen Anilino-triphenylamin (Triphenyl-*p*-phenylendiamin),



identifiziert wurde.

Zur Synthese wurde Diphenylamin nach dem schönen Verfahren von Goldberg und Niemerovsky<sup>2)</sup> mit *p*-Nitro-jodbenzol vereinigt, die Nitrogruppe reduziert, das entstandene *p*-Amino-triphenylamin acetyliert und nach der erstgenannten Autorin<sup>3)</sup> wieder mit Jodbenzol kombiniert.

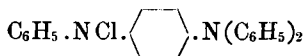


Durch Abspaltung der Acetylgruppe wurde das mit dem obigen völlig identische *p*-Anilino-triphenylamin erhalten.

<sup>1)</sup> Wieland und Gambarjan, diese Berichte **39**, 1501 [1906].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 2448 [1907].    <sup>3)</sup> Diese Berichte **40**, 4541 [1907].

Die Spaltung des Tetraphenylhydrazins erfolgt quantitativ, was durch eigens angestellte Versuche festgestellt wurde. Der Gang der Zerlegung wird ohne Zweifel der sein, daß zuerst das (dunkelgrüne) Chinol-imoniumsalz des Tetraphenylhydrazins entsteht, das in Diphenylamin und Diphenylchloramin (beide farblos) zerfällt. Zwei Moleküle Diphenylchloramin treten dann derart in Wechselwirkung, daß in der *p*-Stellung Chlorwasserstoff abgespalten wird und Bindung eintritt; das Zwischenprodukt



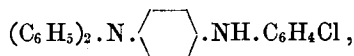
sendet dann sein Chloratom nach der *p*-Stellung des freien Benzolkerns.

#### Experimenteller Teil.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Tetraphenylhydrazin.

12 g Tetraphenylhydrazin, in trockenem Benzol gelöst, wurden unter Ausschluß des Luftsauerstoffs (Kohlensäure-Atmosphäre) mit überschüssiger ätherischer Salzsäure versetzt. Es tritt mit den ersten Tropfen der Salzsäure dunkelblaugrüne Färbung ein, und nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung eines schwach grünlich gefärbten kristallinischen Niederschlags. Alsbald schwächt sich die Färbung der Flüssigkeit ab und binnen einer Stunde ist sie absolut farblos. Am anderen Tag wurde der Niederschlag abgesaugt und mit trockenem Äther nachgewaschen.

Zur quantitativen Trennung wurden nun Niederschlag wie Rückstand des Filtrats mit Wasserdampf behandelt und so 5.6 g reines Diphenylamin übergetrieben (berechnet 6 g). Dem Rückstand wurden 7 g rohes Chloranilotriphenylamin (anstatt 6.6 g) durch Äther entzogen; ungelöst blieben 0.05 g Diphenylbenzidin, das als Nebenprodukt entstanden war. Zur Reinigung wurde das *p*-Chloranilino-triphenylamin,



im Vakuum des Kathodenlichts destilliert; unter 0.01 mm ging die Verbindung bei 205—215° fast restlos über.

Von den vier Fraktionen wurden die erste und die dritte analysiert.

0.2720 g Sbst.: 0.7793 g CO<sub>2</sub>, 0.1252 g H<sub>2</sub>O. — 0.3299 g Sbst.: 21.51 ccm N (12°, 752 mm). — 0.3179 g Sbst.: 0.1139 g AgCl. — 0.2812 g Sbst.: 0.1009 g AgCl.

0.2662 g Sbst.: 0.7545 g CO<sub>2</sub>, 0.1276 g H<sub>2</sub>O. — 0.2043 g Sbst.: 13.4 ccm N (10°, 757 mm). — 0.2440 g Sbst.: 0.0911 g AgCl. — 0.2409 g Sbst.: 0.0929 g AgCl.



Ber. C 77.73, H 5.12, N 7.56, Cl 9.58.

Gef. » 78.14, 77.30, » 5.12, 5.27, » 7.67, 7.77, » 8.87, 8.89, 9.22, 9.55.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung (Fr. I) verursachten 0.1196 g in 21 g Benzol eine Gefrierpunktsdepression um 0.079°.

Mol.-Gew. Ber. 370.5. Gef. 367.7.

Später wurde die außerordentlich schwierig krystallisierbare Substanz durch Zufall in Krystallen erhalten; daraufhin konnte auf die Destillation bei der Reinigung verzichtet werden; es genügt, die alkoholische Lösung der Rohsubstanz zu impfen. Am besten wird aus Methylalkohol oder Petroläther umkrystallisiert, da in Aceton, Benzol, Essigester, Schwefelkohlenstoff die Löslichkeit groß ist. In schönen, ansehnlichen Krystallen erscheint die Substanz aus Alkohol und Äther. Schmp. 77—81°.

0.2696 g Sbst.: 0.7691 g CO<sub>2</sub>, 0.1259 g H<sub>2</sub>O. — 0.2895 g Sbst.: 18.5 ccm N (12°, 765 mm). — 0.3248 g Sbst.: 0.1269 g AgCl.

$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Cl}$ . Ber. C 77.73, H 5.12, N 7.56, Cl 9.58.

Gef. » 77.80, » 5.19, » 7.63, » 9.66.

Versetzt man eine konzentrierte ätherische Lösung der Substanz mit ätherischer Salzsäure, so krystallisiert nach längerer Zeit das Chlorhydrat in schönen, kugeligen Aggregaten. Zwei Tatsachen sprechen dafür, daß der Körper ein typisches Wasserstoffatom besitzt. Aus Äthylmagnesiumbromid setzt er reichlich ein Gas in Freiheit, wie es primäre und sekundäre Amine allgemein tun. Er läßt sich durch Kochen mit Essigsäureanhydrid acetylieren. Die Acetylverbindung scheidet sich beim Erkalten des Essigsäureanhydrids bei anhaltendem Reiben krystallinisch, nahezu in quantitativer Ausbeute aus. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt der Acetylkörper bei 199—200°.

0.4035 g Sbst.: 0.1334 g AgCl. — 0.5109 g Sbst.: 0.1676 g AgCl. — 0.4149 g Sbst.: 24.2 ccm N (15°, 751 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{ON}_2\text{Cl}$ . Ber. Cl 8.55, N 6.78.

Gef. » 8.18, 8.11, » 6.67.

*p*-Anilino-triphenylamin (Triphenyl-*p*-phenylendiamin),  
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5.$

Zur Enthaloogenierung wurden 3 g des Chlorkörpers in 250 ccm Alkohol gelöst und mit 23 g Natrium portionenweise versetzt.

Die Lösung wurde unverzüglich (erkalten darf die alkalische Lösung nicht, sonst oxydiert sie sich unter Verfärbung) in überschüssiges Wasser gegossen, mit Schwefelsäure neutralisiert und so lange gekocht, bis die als milchige Trübung verteilte Substanz sich in harten Krusten zu Boden setzte. Die Ausbeute beträgt 2.6 g = 95.6%

der Theorie. Die Substanz läßt sich ohne nennenswerte Verluste aus Gasolin umkrystallisieren und pflegt in kugeligen Aggregaten, in denen einzelne Individuen selbst mit der Lupe nicht zu erkennen sind, zur Abscheidung zu kommen. Schmp. 134°.

0.1319 g Sbst.: 0.4159 g CO<sub>2</sub>, 0.0722 g H<sub>2</sub>O. — 0.2058 g Sbst.: 14.7 ccm N (12°, 751 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 85.65, H 6.00, N 8.36.  
Gef. » 85.99, » 6.08, » 8.37.

Der Körper hat die Zusammensetzung des Tetraphenylhydrazins oder, was dasselbe, des Diphenylbenzidins, ist aber weder mit dem einen noch mit dem anderen identisch. Ihm bleibt demnach die Konstitution des Anilino-triphenylamins, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, übrig.

Er läßt sich acetylieren und zwar bedeutend leichter als der chlorierte Körper. Hier genügt das bloße Erhitzen auf dem Wasserbad mit Essigsäureanhydrid, um eine vollständige Acetylierung zu erreichen. Der Acetylkörper scheidet sich aus Essigsäureanhydrid beim Reiben nahezu quantitativ ab und schmilzt, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 184°.

0.2032 g Sbst.: 13.1 ccm N (12.5°, 752 mm).

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. N 7.41. Gef. N 7.55.

Durch Erhitzen mit methylalkoholischem Kali auf dem Wasserbad läßt sich der Acetylkörper zum Anilino-triphenylamin zurückver-seifen.

### Synthese des *p*-Anilino-triphenylamins.

#### *p*-Nitro-jodbenzol

wurde durch Nitrierung von Jodbenzol dargestellt. 50 g Jodbenzol wurden allmählich in eine mit Eis gekühlte Mischung von 38 g konzentrierter Salpetersäure und 55 g Schwefelsäure eingetragen.

Jeder Tropfen Jodbenzol erstarrt unter vorübergehender Dunkelbraunrotfärbung zu einer festen Kugel der Nitroverbindung. Der Krystallkuchen wurde mit Wasser gründlich gewaschen (53 g) und ohne weitere Reinigung auf Nitrotriphenylamin verarbeitet. Umkrystallisieren läßt sich *p*-Nitrojodbenzol am besten aus Benzol.

#### *p*-Nitro-triphenylamin.

Vier Portionen von je 7 g Diphenylamin, 7.3 g *p*-Nitrojodbenzol, 2.5 g Kaliumcarbonat und einer Messerspitze voll Naturkupfer C wurden in 20 g Nitrobenzol über Nacht gekocht. Dann wurden das Nitrobenzol, unverändertes Diphenylamin und Nitrojodbenzol mit Wasserdampf weggeblasen. Der Rest wurde in Aceton aufgenommen, filtriert und

eingengt. Die Ausbeute an reinem krystallisiertem Produkt betrug 14 g, was, auf Nitroiodbenzol umgerechnet, 41% der Theorie ausmacht. Die Substanz ist spielend löslich in Chloroform, leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Essigester, Aceton, in Eisessig nur in der Hitze. Schwerer löslich in Alkohol und Ligroin. Krystallform: quadratische Tafeln mit abgestumpften Ecken. Das Präparat von Herz<sup>1)</sup> ist in der Kälte in Eisessig leicht löslich, mein Präparat fast gar nicht, in der Hitze dagegen sehr leicht. 3 g in heißem Eisessig gelöst, schieden beim Erkalten 2.7 g ab. Das Präparat von Herz schmilzt unter Zersetzung bei 139—140°, mein Präparat hat den Schmp. 144°. Die Analysensubstanz wurde aus Eisessig und dann aus Essigester umkrystallisiert.

0.1932 g Sbst.: 0.5297 g CO<sub>2</sub>, 0.0846 g H<sub>2</sub>O. — 0.1988 g Sbst.: 17 ccm N (16.5°, 747 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 74.49, H 4.83, N 9.66.

Gef. » 74.77, » 4.87, » 9.76.

#### *p*-Amino-triphenylamin.

7.45 g *p*-Nitrotriphenylamin, in Alkohol aufgeschlämmt, wurden mit 15 g Zinkstaub und dann unter Kühlung allmählich mit 20 g Eisessig versetzt. Die farblose Lösung wurde vom Zinkschlamm abfiltriert, eingedampft, in Wasser gegossen, mit Soda alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die mit Wasser mehrmals gewaschene ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet. Nach der Entfernung des Äthers blieben 6.7 g des schwach rötlich gefärbten *p*-Aminotriphenylamins zurück. Die Theorie verlangt 6.75 g. Leicht löslich in Benzol, Essigester, Aceton, schwerer in Tetrachlorkohlenstoff, Methyl- und Äthylalkohol, noch schwerer in Ligroin. Das über das Chlorhydrat gereinigte (das Chlorhydrat und noch mehr das Sulfat sind im Wasser sehr schwer löslich) und aus Ligroin umkrystallisierte Produkt schmolz bei 145—148°.

0.1669 g Sbst.: 15.4 ccm N (15°, 746 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 10.77. Gef. N 10.60.

Durch Übergießen mit Essigsäureanhydrid wird die Base rasch in ihr Acetylderivat verwandelt, das aus Alkohol in silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 195° krystallisiert.

0.2375 g Sbst.: 0.6916 g CO<sub>2</sub>, 0.1282 g H<sub>2</sub>O. — 0.1019 g Sbst.: 8.3 ccm N (9.5°, 739 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O N<sub>2</sub>. Ber. C 79.50, H 5.9, N 9.30.

Gef. » 79.42, » 6.0, » 9.52.

<sup>1)</sup> Erhalten durch Nitrierung von Triphenylamin, diese Berichte **23**, 2537 [1890].

In neuerer Zeit hat C. Häussermann<sup>1)</sup> das Reduktionsprodukt des Herzschens Nitrotriphenylamins und sein Acetylderivat beschrieben; die Base selbst hatte Herz nicht isoliert. Seine Angaben (Schmelzpunkt der Base 146—147.5°, des Acetylkörpers 197° — Herz hatte 199° angegeben) stimmen mit meinen Befunden so gut überein, daß an der Identität der auf beiden Wegen erhaltenen Triphenylaminderivate nicht zu zweifeln ist. Hier wurde die beschriebene Methode gewählt, um sicher die *p*-Verbindungen zu erhalten.

#### Acetyl-*p*-Anilino-triphenylamin.

1.6 g Acetyl-*p*-aminotriphenylamin, 1.6 g Jodbenzol, 0.5 g Kaliumcarbonat und eine Spur Naturkupfer C wurden 4—5 Stunden lang in 3 g Nitrobenzol gekocht. Nach der Entfernung des Nitrobenzols und des überschüssigen Jodbenzols mit Wasserdampf wurde der abgesaugte graue Rückstand zur Reinigung mit Äther so oft ausgekocht, bis die Ätherauszüge farblos wurden. Der Rest, aus Alkohol umkrystallisiert, stellt hellgraue, feine Blättchen vom Schmp. 184° vor. Die Mischprobe mit dem vom Tetraphenylhydrazin stammenden Produkte (vergl. oben) erwies die volle Identität.

#### *p*-Anilino-triphenylamin.

0.2 g des obigen Acetylkörpers wurden einige Stunden mit 10 g methyllalkoholischen Kalis im Einschmelzrohr auf 140° erhitzt (es genügt allerdings, wie später gefunden wurde, einfaches Kochen auf dem Wasserbad). Nach Öffnen der Röhre findet man im überschüssigen Kali einen festen Klumpen (0.1 g). Aus Gasolin krystallisiert derselbe in charakteristischen kugeligen Aggregaten vom Schmp. 134°. Auch hier ergab die Mischprobe die volle Identität mit dem aus Tetraphenylhydrazin erhaltenen Körper.

### 555. Heinrich Wieland und Erwin Gmelin:

#### Ein neuer Weg in die Indigo-Gruppe.

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

(Eingegangen am 3. Oktober 1908.)

Die Arbeiten, welche die Konstitution der sogenannten Glyoximperoxyde aufklären sollten und deren erste Resultate vor 1½ Jahren in den Ann. d. Chem. veröffentlicht worden sind<sup>2)</sup>, sind schon seit geraumer Zeit auch auf die aliphatische Reihe ausgedehnt worden. Hier

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 2762 [1906].

<sup>2)</sup> Wieland und Semper, Ann. d. Chem. **358**, 36.