

stehenden Menge durchgeführt werden soll. Aus der Phosphatlösung wurden 0.3 g bei 14 mm Druck zwischen etwa 60–70° siedendes Pyrrolin isoliert.

Regeneration der Pyrrole aus der petrolätherischen Lösung.

Sie wurde genau so durchgeführt wie oben beschrieben. Es resultierten 2 g eines bei 10.5 mm Druck zwischen 73° und 76° siedenden farblosen Öles.

0.2309 g Sbst.: 0.6570 g CO₂, 0.2155 g H₂O. — 0.1194 g Sbst.: 12.8 cem N (20°, 712 mm).

C₇H₁₁N. Ber. C 77.06, H 10.09, N 12.84.

Gef. » 77.60, » 10.44, » 11.70.

Bei den kleinen Mengen war wahrscheinlich das Pyrrol nicht ganz frei von Petroläther erhalten worden.

Die Base liefert mit salpetriger Säure in schwefelsaurer Lösung kein Oxim, wird aber bei dieser Gelegenheit zu einem Maleinimid oxydiert, das nach dem unscharfen Schmp. 69–108° aus einem Gemisch besteht, welches, nach dem Geruch nach Jodoform zu urteilen, auch Citraconimid enthält. Man wird nicht fehlgehen, auch in der Base demnach ein Gemisch anzunehmen.

Aus den vorstehenden Versuchen ist zu entnehmen, daß die Hämopyrrolidinsäure kein einheitlicher Körper ist, die konstante Zusammensetzung des Pikrates aber auf eine große Ähnlichkeit der Komponenten deutet.

339. Heinrich Wieland und Hans Lecher: Tetraanisylhydrazin (Über ditertiäre Hydrazine. XV.).

[Aus dem Chem. Laborat. der Akad. der Wissenschaften zu München.]

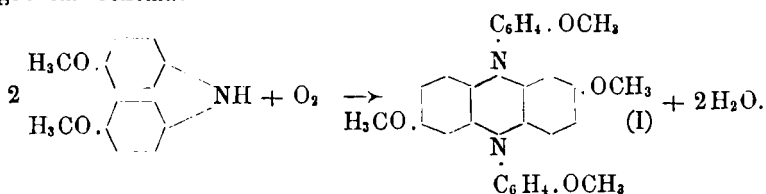
(Eingegangen am 9. August 1912.)

Die fortgeführte Bearbeitung der aromatischen ditertiären Hydrazine hat, wie in einer demnächst in den »Annalen« erscheinenden Abhandlungsserie¹⁾ ausführlicher erörtert wird, als Richtlinie ergeben, daß die Dissoziation am Stickstoff bei negativer Substitution des Benzolkerns herabgesetzt, bei positiver dagegen gesteigert wird.

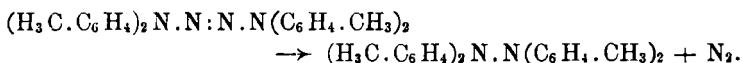
Die Synthese des ausgesprochen positiv substituierten *p*-Tetraanisylhydrazins ist vor einigen Jahren schon versucht worden. Damals wurde durch Oxydation von *p*-Dianisylamin mit Permanganat anstelle des erwarteten Hydrazins in scheinbar direkter Reaktion

¹⁾ A. 392, II.

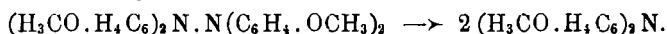
Anisoperazin (I) erhalten¹⁾. Man deutete die Reaktion gemäß folgendem Schema:



Auch durch Spaltung des Tetraanisyl-tetrazens war das Hydrazin nicht zu gewinnen, obwohl die *p*-Tetratolyl-Verbindung verhältnismäßig glatt Tetratolylhydrazin geliefert hatte:



Durch Oxydation von Dianisylamin mit Bleidioxyd in ätherischer Lösung ist uns jetzt die Gewinnung des sehr empfindlichen Hydrazins geglückt. Es hat die darauf verwandte Mühe wohl gelohnt, denn hier ist die Festigkeit der Bindung am Stickstoff, übereinstimmend mit der Erwartung, eine höchst geringe, so daß, wie in der Kohlenstoffreihe beim Hexaphenyläthan, schon bei Zimmertemperatur eine teilweise Dissoziation in die Radikale des zweiwertigen *p*-Dianisylstickstoffs eintritt:

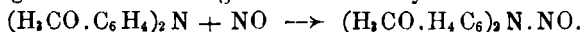


Das Phänomen der Radikaldissoziation ist damit für den Stickstoff auch quantitativ bis etwa zur Stufe des Hexaphenyl-äthans hin durchgeführt.

p-Tetraanisylhydrazin ist in Substanz farblos und wohl krystallisiert. Seine Lösung in Benzol ist hellgrün; sie enthält in geringer Menge neben dem farblosen Hydrazin den farbigen Dianisylstickstoff, ebenso wie das farblose Hexaphenyläthan in seinen Lösungen von dem gelben Triphenylmethyl begleitet ist. Temperatursteigerung erhöht den Dissoziationsgrad. Daher nimmt die kalt bereitete, hellgrüne Benzollösung bei vorsichtigem Erwärmen eine satte, tiefgrüne Farbe an, die beim Abkühlen der Lösung wieder zurückgeht.

Das typische Bandenspektrum, das am Triphenylmethyl beobachtet wurde²⁾, fehlt dem Dianisylstickstoff.

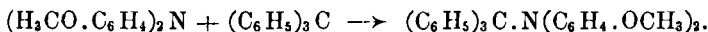
Außer durch die Farbe, wird die Existenz des freien Radikals in der kalten Lösung durch folgende Reaktionen dargetan: Stickoxyd wird mit großer Geschwindigkeit zu Dianisylnitrosamin addiert:



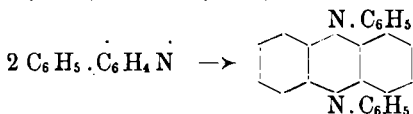
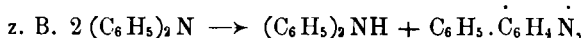
¹⁾ B. 41, 3600 [1908].

²⁾ B. 44, 2557 [1911].

Triphenyl-methyl vereinigt sich, auch schon in der Kälte, in wenigen Minuten vollständig mit dem äußerst reaktionsfähigen Stickstoffradikal:



Diese Reaktionen treten beim Tetraphenyl-hydrazin und den anderen bisher dargestellten und daraufhin untersuchten Hydrazinen erst bei höherer Temperatur (80–90°) mit nachweisbarer Geschwindigkeit ein, woraus mit Recht geschlossen wurde, daß die Dissoziation erst in jenem Bereich merkbar in Erscheinung trete. In der Tat ist es auch in neueren Versuchen nicht gelungen, bei Zimmertemperatur Tetraphenyl-hydrazin mit Stickoxyd in Reaktion zu bringen; selbst nach 24-stündigem Schütteln war so gut wie keine Umsetzung eingetreten. Damit stimmt auch überein, daß festes Tetraphenyl-hydrazin jahrelang, seine Lösungen mehrere Wochen lang haltbar sind. Nach einigen Monaten sind sie aber vollkommen zersetzt¹⁾. Die Diarylstickstoffe sind nämlich, im Gegensatz zu den daraufhin untersuchten Triaryl-methylen, sehr veränderliche Körper. Sie setzen sich intermolekular um zu Diarylamin und Diarylazin, in einer Art von Autoreduktion, die für alle bisher untersuchten ditertiären Hydrazine sicher festgestellt ist²⁾:



Diese Veränderung, die also beim Tetraphenyl-hydrazin mit seiner bei tiefen Temperaturen äußerst geringen Dissoziation erst nach Monaten zu Ende gegangen ist, erleiden die Lösungen des Tetraanisyl-hydrazins schon nach wenigen Stunden. Diese große Zersetzlichkeit, die sich auch bei der festen Substanz nach kurzem Aufbewahren äußert, steht in vollkommener Übereinstimmung mit seinem relativ hohen Dissoziationsgrad. Durch das Licht wird diese Veränderung sehr stark katalytisch beschleunigt, wie dies auch für das Triphenyl-methyl festgestellt worden ist³⁾. Gegen Sauerstoff scheint der Dianisylstickstoff vollkommen unempfindlich zu sein.

Zur Darstellung des Tetraanisyl-hydrazins werden 5 g reines *p*-Dianisylamin, in 150 ccm absolutem Äther gelöst, mit 25 g

¹⁾ Vergl. dazu die angeführten »Annalen«-Arbeiten.

²⁾ A. 381, 200 [1911].

³⁾ M. Gomberg und Cone, B. 37, 3545 [1904]; J. Schmidlin, ebenda 45, 1344 [1912].

Bleidioxyd 4 Stunden lang in einer Glasstöpselflasche auf der Maschine geschüttelt. Dann saugt man ab, filtriert die Ätherlösung nochmals durch ein gehärtetes Filter und dampft sie im Vakuum bei 20° zur Trockne. Sie hinterläßt einen braunroten, schellackartigen, manchmal schon teilweise krystallisierten Rückstand, der beim Anreiben mit wenig Äther die Schmierer an diesen abgibt; das Hydrazin bleibt als noch stark gefärbtes Rohprodukt (ca. 60 % der Theorie) ungelöst. Es wird in der Kälte in sehr wenig Benzol gelöst und durch Zusatz von Gasolin zur Krystallisation gebracht. Das reine, nahezu farblose Hydrazin wäscht man gut mit Äther aus. Es krystallisiert in Prismen, die manchmal sternförmig zusammengruppiert sind, und schmilzt bei 90,5° zu einer rotbraunen Flüssigkeit.

0.1665 g Sbst.: 0.4483 g CO₂, 0.0938 g H₂O. — 0.2003 g Sbst.: 12.1 ccm N (23°, 711 mm).

C₂₈H₂₈O₄N₂. Ber. C 73.62, H 6.20, N 6.20.

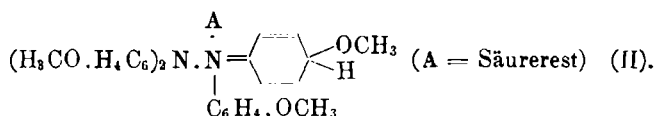
Gef. » 73.43, » 6.30, » 6.32.

Das neue Hydrazin ist sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton und zwar mit gelbgrüner Farbe; in diesen Lösungsmitteln ist es am stärksten und sichtbar dissoziiert. Ohne Färbung wird es von Äther, in dem es ziemlich, und von den Alkoholen, in denen es schwer löslich ist, aufgenommen. Die Lösung des Hydrazins in Nitrobenzol ist rot. Die feste Substanz ist, frisch bereitet, nur ganz schwach grau gefärbt, wird aber beim Aufbewahren bald dunkler, indem sie sich allmählich zersetzt. Im übrigen kann sie einige Wochen ohne allzu große Veränderung aufbewahrt werden.

Um die Dissoziation zu beobachten, löst man etwa 0.05 g Substanz in 3–4 ccm Benzol und hält die hellgrüne Lösung über die freie Flamme. Nach kurzem Erwärmen wird die Lösung tief saftgrün und tingiert stark. Man gießt jetzt sofort die Hälfte in ein eisgekühltes Reagensglas und kann dann nach genügender Abkühlung sehr deutlich den Kontrast zwischen der kalten und der noch warmen Lösung erkennen. Der Versuch läßt sich einige Male wiederholen, bis das Hydrazin die oben erwähnte Zersetzung erlitten hat.

Gegen Säuren ist Tetraanisyl-hydrazin außerordentlich empfindlich. Ätherische Salzsäure bildet ein prachtvoll dunkelblaues Salz, das alsbald unter Zerfall des Moleküls sich weiter verändert. Schon beim Durchschütteln der Benzollösung mit verdünnter, wäßriger Schwefelsäure findet diese Umsetzung statt. Sie ist besonders schön mit Eisessig zu sehen, und hier ist auch die Weiterveränderung besonders anschaulich. In der Kälte tritt sofort das intensiv blaue Salz auf; nach wenigen Minuten ist die Lösung rot geworden und enthält jetzt zu gleichen Teilen Dianisyl-amin (Schmp. 100°

anstatt 103°), und Anisazoniumacetat, das mit Zinkstaub in das schon bekannte Anisazin (vergl. oben) übergeführt wurde (Schmp. 286° statt 290°). Die Blaufärbung mit Eisessig ist äußerst empfindlich; sie ist noch deutlich wahrnehmbar, wenn man einige Tropfen einer Lösung, die einen Tropfen Eisessig auf 30 ccm Benzol enthält, zu wenig in Benzol gelöstem Tetraanisyl-hydrazin fügt. Nach dem, was früher über diese merkwürdigen farbigen Salze bekannt geworden ist — sie geben mit Alkalien wieder die Hydrazine zurück —, ist anzunehmen, daß auch hier die Färbungen mit Säuren von einem primär auftretenden chinoiden Derivat des Hydrazins (II), nicht vom Dianisyl-stickstoff, herrühren:



Allerdings deutet die Tatsache, daß die Leichtigkeit (d. h. Geschwindigkeit), mit der sich diese Salze bilden, ziemlich parallel geht dem Grad der Dissoziation am Stickstoff, auf einen vorerst noch dunklen Zusammenhang hin. — In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Tetraanisyl-hydrazin mit dunkelblauer Farbe.

Die Selbstersetzung in Aceton. Die Lösung von 1 g Tetraanisyl-hydrazin in 20 ccm Aceton beginnt etwa nach einem halben Tag Krystalle von Anisazin abzuscheiden, die nach einem Tag abgesaugt wurden (0.1 g). Aus dem eingeengten Filtrat wurde mit Gasolin die gleiche Menge isoliert. Die nunmehr im Vakuum völlig eingedampfte Lösung gibt an siedendes Gasolin Dianisylamin ab, das in einer Menge von 0.2 g erhalten wurde. Ohne Zweifel entstehen diese beiden nicht ganz leicht abtrennbaren Spaltstücke in größerer Menge, daneben erhält man aber auch nicht entwirrbare Schmierer. Das Gleiche gilt für die Selbstersetzung in Benzol.

Diese Beobachtungen erklären jetzt auch einen Befund, der früher bei der Oxydation des Dianisylamins gemacht worden ist¹⁾. Es wurde in Acetonlösung mit Permanganat oxydiert und zwar bis zum Standhalten der Farbe. Als jetzt das Aceton abgedampft und das Produkt der Reaktion, das Anisazin, abgetrennt war, zeigte sich die Mutterlauge von neuem oxydierbar und lieferte, gleich behandelt, eine zweite Ausbeute an Anisazin. Es ist jetzt klar, daß auch damals zuerst das Hydrazin entstanden war, das in der Acetonlösung die vorhin beschriebene Veränderung durchmachte und so neben Anisazin von neuem (oxydierbares) Dianisylamin lieferte.

¹⁾ B. 41, 3602 [1908].

Dianisyl-stickstoff und Stickoxyd.

0.5 g Tetraanisyl-hydrazin in 10 ccm Benzol wurden in einer Schüttelflasche unter vollkommenem Luftausschluß mit Stickoxyd geschüttelt, dessen Verbrauch an einem im System befindlichen Azotometer abgelesen werden konnte¹⁾. Das Gas wird rasch verschluckt, nach 3 Minuten ist ca. $\frac{1}{6}$, nach 15 Minuten schon die Hälfte der Gesamtmenge verbraucht. Nach etwa einer Stunde verdrängte man das Stickoxyd durch Kohlensäure und stellte die Lösung zum Verdunsten auf. Sie hinterließ fast 0.6 g Dianisyl-nitrosamin vom Schmp. 75°. Nach dem Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt auf 78° (statt 79°).

Dianisyl-stickstoff und Triphenyl-methyl.

Gießt man unter Luftausschluß zu einer verdünnten Lösung von Triphenylmethyl in Benzol eine solche von Tetraanisyl-hydrazin, so verschwindet das äußerst scharfe Absorptionsband, das die geringsten Mengen Triphenylmethyl spektroskopisch zu erkennen erlaubt, innerhalb von wenigen Minuten. Die Vereinigung der Radikale erfolgt demnach äußerst rasch, da schon die Dissoziation des Hexaphenyl-äthans zu Triphenyl-methyl einige Zeit beansprucht.

Zur Darstellung des Kombinationsprodukts wurden 2 g der reinen Essigester Verbindung des Hexaphenyl-äthans und 1.25 g Tetraanisyl-hydrazin in Benzol gelöst und etwa 2 Stunden unter Kohlendioxyd stehen gelassen. Dann wurde der kleine Überschuß an Triphenyl-methyl mit Luft herausgeschüttelt und die vom Peroxyd abfiltrierte Lösung eingedampft. Der schmierige Rückstand wurde beim Verreiben mit Äther krystallinisch und gab so 2.2 g Rohprodukt. Aus Aceton krystallisiert das Dianisylamino-triphenyl-methan in farblosen Prismen, die bei 156° zu einer roten Flüssigkeit schmelzen, nachdem sie sich schon ca. 10° vorher dunkler gefärbt haben.

0.1316 g Sbst: 0.4057 g CO₂, 0.0761 g H₂O.

C₃₃H₂₉O₂N. Ber. C 84.02, H 6.22.

Gef. > 84.08, > 6.47.

Leicht löslich in Benzol, sehr schwer in Alkohol und Äther. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe (Triphenyl-carbinol-Sulfat). Die Dissoziation in die freien Radikale zurück scheint hier schwieriger zu erfolgen, als bei den früher beschriebenen Paarungsprodukten gleicher Art. Die Xylollösung färbt sich erst nach längerem Kochen gelb, ohne daß das Spektrum des Triphenylmethyls in ihr wahrzunehmen wäre.

¹⁾ Näheres über die Apparatur siehe in der Dissertation von H. Lecher.