

es überlassen, ob ich wirklich so schwere Unterlassungssünden gegenüber Hrn. Bredig begangen habe. Aber die Ausführlichkeit der Bredigschen Reklamation zwingt mich doch zu einer kurzen Abwehr. Hr. Bredig ist nicht damit zufrieden, daß ich bei Besprechung der Schardingerschen Methylenblau-Reaktion die von ihm gemeinsam mit Sommer ausgeführte analoge Reaktion mit Hilfe von Metallsolen als »ersten Einzelfall« anführe. Es handelt sich, soweit die von mir eingehend studierte Aldehydreaktion in Frage steht, in der genannten Arbeit tatsächlich nur um das Beispiel des Formaldehyds, also um einen Einzelfall, und Hr. Bredig wird mir doch einräumen, daß erst die Erkenntnis von der Dehydrierbarkeit der Aldehydhydrate jenem Reduktionsvorgang das Gepräge einer chemisch verständlichen und allgemeinen Reaktion gegeben hat. Ich sehe auch nicht ein, warum ich die erwähnte Arbeit des Hrn. Bredig in meiner nächstfolgenden Abhandlung wieder hätte zitieren sollen (wie Hr. Bredig wünscht), nachdem sie in der Serie der zusammengehörigen Mitteilungen ihren Platz gefunden hatte, und später keinerlei Anlaß mehr bestand, auf sie zurückzugreifen.

Daß ich die im Bredigschen Laboratorium ausgeführte Arbeit von Denham<sup>1)</sup> über das Wasserstoffgleichgewicht von Titanisalzen mit Platin als Katalysator in meiner ersten Mitteilung »Hydrierung und Dehydrierung«<sup>2)</sup> nicht zitiert habe, ist ein Versehen. Ich gebe gerne zu, daß in dieser Arbeit ein wichtiger und namentlich nach der quantitativen Seite hin wertvoller Beitrag zu dem Kapitel von den reversiblen Hydrierungsreaktionen schon vor Beginn meiner eigenen Untersuchungen geliefert war.

-----

**293. Heinrich Wieland und Moritz Offenbächer:  
Diphenylstickstoffoxyd, ein neues organisches Radikal mit  
vierwertigem Stickstoff.**

[Aus dem Chem. Laborator. der Kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 13. Juni 1914.)

Die weitere Beschäftigung mit dem vor zwei Jahren entdeckten Diphenyl-hydroxylamin<sup>3)</sup> hat die Synthese einer schon lange angestrebten Verbindung vermittelt. Wir haben Diphenyl-hydroxylamin durch Wegnahme von Wasserstoff von der Hydroxylgruppe in

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 72, 641 [1910].

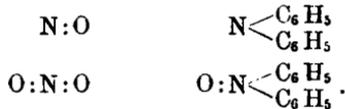
<sup>2)</sup> B. 45, 484 [1912].

<sup>3)</sup> B. 45, 494 [1912].

das Analogon des Stickstoffdioxyds, in dem der eine Sauerstoff durch zwei Benzolreste ersetzt ist, überführen können:



Damit ist jetzt, nachdem der eine von uns in mehreren Arbeiten die Existenz der Diarylnickstoffe, der vom zweiwertigen Stickstoff abgeleiteten, dem Stickoxyd entsprechenden Radikale  $(C_6H_5)_2N$  bei der Dissoziation der Tetraaryl-hydrazine mit aller Bestimmtheit dargetan hat<sup>1)</sup>, auch das zur Hälfte aromatisch substituierte Radikal der höheren Wertigkeitsstufe bekannt:

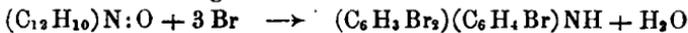


Wir bezeichnen den neuen Körper als Diphenyl-stickstoffoxyd.

Diphenylstickstoffoxyd ist eine prachtvoll krystallisierte, tiefrote Substanz, die schon bei der kurzen Bekanntschaft, die wir mit ihr gemacht haben, außerordentlich an das anorganische Vorbild, an  $NO_2$ , erinnert. Gleich diesem besitzt sie ein charakteristisches Bandenspektrum, wie es ja auch für die Kohlenwasserstoffradikale der Triarylmethylgruppe kennzeichnend ist<sup>2)</sup>. Die leuchtende Farbe der Lösungen gleicht der des  $NO_2$ -Dampfes, nur ist sie tiefer rot. Aus angesäuertes verdünnter Jodkalium-Lösung macht Diphenylstickstoffoxyd in der Kälte sofort Jod frei. Es wird dabei zu Diphenylamin reduziert, gemäß der Gleichung:



Die Radikal-Natur der neuen Verbindung äußert sich, abgesehen von der außerordentlichen Reaktionsfähigkeit gegenüber allen möglichen Agenzien, in der Leichtigkeit, mit der sie mit andren Radikalen sich vereinigt. Triphenylmethyl und auch Stickoxyd entfärben schon in der Kälte die rote Lösung des Diphenylstickstoffoxydes fast augenblicklich. Ebenso reagiert Brom sofort unter Entfärbung. Das Produkt ist Tetrabrom-diphenylamin. Die Reaktion verläuft derart, daß nach der Gleichung:



Tribrom-diphenylamin gebildet wird, das sich mit einem Überschuß von Brom zum Tetrabrom-Körper bromiert.

Konzentrierte Mineralsäuren reagieren mit explosionsartiger Heftigkeit; mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine tiefdunkelblaue Färbung.

<sup>1)</sup> A. 381, 201 [1911]; 392, 156 [1912]; 401, 233 [1913]; B. 45, 2600 [1912].

<sup>2)</sup> B. 44, 2557 [1911].

Diphenylstickstoffoxyd behält seine einfache Molekulargröße auch im Äther-Kohlensäure-Gemisch. Wenigstens kann man bei  $-60^{\circ}$  die rote Substanz aus Äther auskrystallisieren lassen, und die Lösungen zeigen, im Gegensatz zum Stickstoffdioxyd, auch bei starkem Abkühlen keine Aufhellung der Farbe.

Wir haben also ein Radikal, das, ähnlich dem Stickoxyd und dem Tribiphenylmethyl von Schlenk, innerhalb sehr weiter Temperaturgrenzen seinen Radikalzustand aufrecht erhält. Durch unsere Entdeckung wird, wie wir glauben, der hin und wieder auftauchenden Peroxydformel des Stickstoffdioxyds mit 2-wertigem Stickstoff

$N < \begin{matrix} O \\ \cdot \\ O \end{matrix}$  jeder Boden entzogen.

Als erstes organisches Derivat des vierwertigen Stickstoffs haben Piloty und Graf Schwerin vor 13 Jahren das merkwürdige Oxydationsprodukt einer komplizierten, in ihrer Konstitution nicht völlig aufgeklärten heterocyclischen Verbindung, des sogenannten Porphyraxins, beschrieben<sup>1)</sup>. Die Eigenschaften, die dieser rote, höchst reaktionsfähige Stoff, das Porphyraxid, nach der Beschreibung seiner Entdecker besitzt, lassen es uns nach unseren Erfahrungen am Diphenylstickstoffoxyd als wahrscheinlich erscheinen, daß in ihm in der Tat ein Derivat des vierwertigen Stickstoffs vorliegt.

Wir geben heute nur eine Beschreibung des neuen Radikals und seiner wichtigsten, bis jetzt untersuchten Eigenschaften.

#### Darstellung.

Das Diphenyl-hydroxylamin, das zur Darstellung dienen soll, muß vollkommen rein sein.

Wir haben eine Verbesserung der Gewinnungsmethode gegenüber der von Wieland und Roseau gegebenen Vorschrift darin gefunden, daß wir das Reaktionsgemisch aus Phenylmagnesiumbromid und Nitrosobenzol nicht über Nacht stehen lassen, sondern gleich nach dem Zusammenbringen zersetzen. Dadurch erhöht sich die Ausbeute ganz wesentlich, das Präparat wird reiner erhalten, und außerdem hat man den großen Vorteil, Diphenyl-hydroxylamin an einem Tag herstellen zu können. Das beinahe schon farblose Rohprodukt lösen wir rasch in möglichst wenig lauwarmem Benzol und setzen dann Gasolin zu, bis (ohne Trübung) beim Reiben die Krystallisation einsetzt. Dann wird unter Kühlung mehr Gasolin zugegeben, bis die Hauptmenge der gelösten Substanz sich in voluminösen Nadelchen wieder ausgeschieden hat.

<sup>1)</sup> B. 34, 1884, 2354 [1901].

1 g reines Diphenyl-hydroxylamin wird in einer kleinen Glasstöpselflasche in 10 ccm absoluten Äthers gelöst und unter Eiskühlung mit 1 g gut gewaschenen und getrockneten Silberoxyds, das man ziemlich rasch zugibt, geschüttelt. Die Lösung färbt sich sofort tiefrot, und nach 3—5 Min. ist alles Diphenyl-hydroxylamin zu Diphenylstickstoffoxyd oxydiert; man entfernt jetzt durch Schütteln mit einigen Messerspitzen trocknen Natriumsulfats das gebildete Wasser, filtriert, wäscht mit wenig frischem Äther nach, versetzt mit dem halben Volumen Gasolin und bringt die Lösung in ein Äther-Kohlensäure-Gemisch. Schon nach kurzer Zeit krystallisiert das Oxydationsprodukt in prächtigen, dunkelroten Nadeln aus. Man läßt kurze Zeit stehen, saugt auf vorgekühlter Filterplatte ab und wäscht dann mit kaltem Äther-Gasolin (1 : 1).

Durch Bestimmung des entstandenen Silbers wurde der Verlauf der Reaktion im Rohen quantitativ ermittelt, indem aus dem gut ausgewaschenen Rückstand das überschüssige Silberoxyd mit Ammoniak herausgelöst wurde. Es wurden bei der Oxydation von 1 g Diphenyl-hydroxylamin 0.680 g Silber gewogen, entsprechend 0.73 g Silberoxyd, während nach der Berechnung 0.63 g Silberoxyd gebraucht werden.

Zur Analyse und Molekulargewichtsbestimmung haben wir das erhaltene Produkt, das aber wahrscheinlich schon vollkommen rein ist, noch aus Äther-Gasolin umkrystallisiert. Es wurde in möglichst wenig Äther gelöst, dann setzte man die gleiche Menge Gasolin zu und brachte wieder in Äther-Kohlensäure zur Krystallisation. Glänzende tiefrote Nadeln. Diphenylstickstoffoxyd schmilzt bei 62°, nachdem es bei 60° erweicht ist, unter Zersetzung. Auch die reinsten Präparate sind weder im Vakuum noch an der Luft länger als einen Tag haltbar. Nach einer Nacht sind die Nadeln viel dunkler und schmierig geworden, und nach längerem Aufbewahren zersetzen sie sich vollständig zu einer schwärzlichen Masse, die auf ihre Zusammensetzung noch zu untersuchen ist. Sie enthält Diphenylamin. Die Ausbeute an Diphenylstickstoffoxyd ist eine sehr gute, die Reaktion verläuft quantitativ, und man kann leicht aus den Lösungen eine Menge von  $\frac{3}{4}$  der Theorie herausbringen.

0.1605 g Sbst.: 0.4595 g CO<sub>2</sub>, 0.0799 g H<sub>2</sub>O. — 6.869 mg<sup>1)</sup> Sbst.: 0.47432 ccm N (20.5°, 712.5 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>ON. Ber. C 78.26, H 5.44, N 7.61.

Gef. » 78.08, » 5.57, » 7.55.

Mol.-Gew. Bestimmt durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol mit Substanz von verschiedener Darstellung.

I. 0.086 g in 16.0 g Benzol,  $d = 0.15^\circ$ .

II. 0.1467 g in 15.4 g Benzol,  $d = 0.280^\circ$ .

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>ON. Ber. M 184. Gef. M I. 182, II. 174.

<sup>1)</sup> Mikroanalyse nach Pregl.

Titration mit Jod. 0.1306 g auf 25 ccm Alkohol gelöst, davon je 5 ccm in verdünnte mit wenig Salzsäure angesäuerte Jodkaliumlösung gegeben. Nach 3 Minuten wurde mit  $\frac{2}{10}$ -Thiosulfatlösung auf Entfärbung titriert.

Verbraucht für I. 4.30 ccm, II. 4.20 ccm. Für 3 Atome ausgeschiedenes Jod berechnen sich 4.26 ccm.

Das bei den beiden Versuchen gebildete Diphenylamin wurde nach dem Verdünnen der Lösungen quantitativ mit Äther ausgezogen und zur Wägung gebracht. Gewogen wurden 0.047 g, die gleiche Menge, die der Theorie nach entstanden sein muß.

Die Einwirkung von Brom führt, wie erwähnt, zur Bildung von Tetrabrom-diphenylamin. Dieser Körper scheidet sich in farblosen Nadeln ab, wenn man zu einer Ätherlösung von Diphenylstickstoffoxyd soviel Brom setzt, als aufgenommen wird. Dabei tritt vollkommene Entfärbung ein. Die Reaktion scheint völlig glatt zu verlaufen, denn in der eingedampften Mutterlauge fand sich nichts anderes als das erwähnte Bromderivat des Diphenylamins. Nach dem Umkrystallisieren der Substanz aus Benzol lag ihr Schmelzpunkt bei 185°. Die Mischprobe mit einem Vergleichspräparat<sup>1)</sup> hatte den gleichen Schmelzpunkt.

0.1439 g Sbst.: 0.2226 g AgBr.

$C_{12}H_7NBr_4$ . Ber Br 65.98. Gef. Br 65.83.

Mit der weiteren Bearbeitung der oben erwähnten Reaktionen und mit der gründlichen Untersuchung des neuen Radikals sind wir noch beschäftigt.

#### 294. M. Giua: Über $\beta$ -Naphthoyl-propionsäure.

(Eingegangen am 4. Juni 1914.)

In einer Abhandlung »Über  $\beta$ - $\beta$ -Naphthoyl-propionsäure« beschreiben die HHrn. W. Borsche und H. Sauernheimer<sup>2)</sup> die  $\beta$ -Naphthoyl-propionsäure als eine »bisher noch unbekannte« Säure, die sie durch Einwirkenlassen von Bernsteinsäure-anhydrid auf Naphthalin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten haben.

In einer Abhandlung »Über  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthoyl-propionsäure« (Sopra gli acidi  $\alpha$ - e  $\beta$ -Naftoilpropinici), die ich schon vor zwei Jahren in den Rendiconti della Società Chimica italiana<sup>3)</sup> 1912, Heft IX, S. 239 veröffentlichte, habe ich nicht nur die  $\beta$ -Naphthoyl-propionsäure, welche ich

<sup>1)</sup> Hofmann, A. 132, 160.

<sup>2)</sup> B. 47, 1645 [1914].

<sup>3)</sup> Anm. der Redaktion: Diese Zeitschrift wird im Chemischen Zentralblatt nicht referiert.