

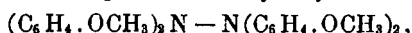
**132. Heinrich Wieland: Ein neuer Beitrag zur Kenntnis
des zweiwertigen Stickstoffes.**

(XIX. Über ditertiäre Hydrazine.)

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

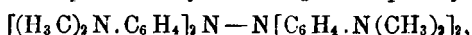
(Eingegangen am 9. Juni 1915.)

Die bisherigen Erfahrungen, die in der Gruppe der Tetraarylhydrazine gemacht worden sind, haben zu folgender Regel über die Abhängigkeit der Dissoziation von der Natur des Benzolkerns geführt. Seine Substitution durch Gruppen, die man gemeinhin als negative bezeichnet, wie NO_2 , C_6H_5 (in den Biphenylabkömmlingen), wirkt der Dissoziation am Stickstoff entgegen, Methyl und namentlich Methoxyl begünstigt sie. Mit dem *p*-Tetraanisyl-hydrazin,



bin ich gemeinsam mit H. Lecher¹⁾ vor 2 $\frac{1}{2}$ Jahren am weitesten in das Gebiet der dissoziierenden Hydrazine vorgedrungen. Hier macht sich das Radikal des zweiwertigen Stickstoffes, der Dianisylstickstoff, $(\text{C}_6\text{H}_4.\text{OCH}_3)_2\text{N}$, schon in den kalten Lösungen des (farblosen) Hydrazins durch seine grüne Farbe bemerkbar. Auch die Zunahme der Dissoziation beim Erhitzen und bei der Verdünnung²⁾ konnte mit aller Deutlichkeit festgestellt werden.

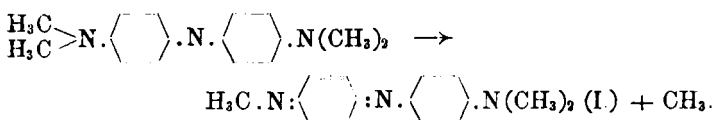
Seither ist die Untersuchung auf die durch basische Gruppen substituierten Tetraphenylhydrazine ausgedehnt worden. Von den Ergebnissen, die sie gebracht hat, möchte ich hier das mitteilen, was einen weiteren Einblick in die Natur der organischen Radikale mit zweiwertigem Stickstoff gebracht hat. Nach mancherlei Mißerfolgen wurde das Tetra-[*p*-dimethyl-amino]-tetraphenyl-hydrazin,



in reinem Zustand gewonnen. Seine Eigenschaften bestätigen die oben erörterte Gesetzmäßigkeit. Die in festem Zustand farblose Substanz geht mit intensiv gelber Farbe in Lösungsmittel, wie Äther, Aceton, Benzol. Der Dissoziationsgrad ist hier ein so hoher, daß er, was bei den bisher untersuchten ditertiären Hydrazinen nicht möglich war, durch Molekulargewichtsbestimmung einwandfrei festgestellt werden konnte. In Benzol ist das neue Hydrazin zu 10 %, in Nitrobenzol zu 21 % in die freien Radikale des Bi-[dimethyl-amino]-diphenyl-stick-

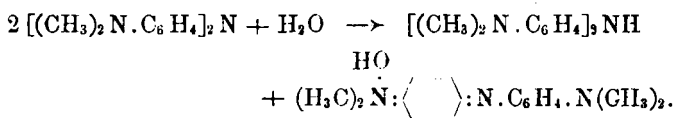
¹⁾ B. 45, 2600 [1912].

²⁾ H. Wieland und C. Müller, A. 401, 233 [1913].

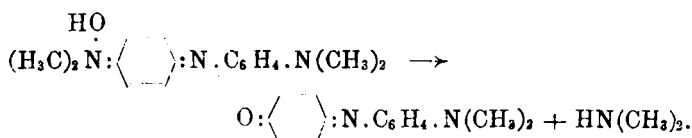


Was dabei aus der Methylgruppe wird, ob sie als Äthan weggeht, oder ob sie zur Absättigung eines zweiten Radikals am zweiwertigen Stickstoff verwendet wird — was wahrscheinlicher ist —, muß noch untersucht werden. Die Konstitution des Trimethyl-indamins ist durch Hydrierung zur Leukobase sichergestellt. Ich werde darüber in einer bald folgenden Mitteilung berichten.

Während der neue Diarilstickstoff gegen Sauerstoff kaum empfindlich zu sein scheint, wird er von Oxydationsmitteln, wie Silberoxyd, wenn auch langsam, angegriffen. Die Oxydation führt gleichfalls zu dem roten Indamin. Besonders bemerkenswert ist die große Empfindlichkeit des Tetra-[dimethylamino]-tetraphenylhydrazins gegen Wasser. Wenn man beim Arbeiten mit Triphenylmethyl die Luft sorgfältig ausschließen muß, so ist hier die gleiche Vorsicht gegenüber der Feuchtigkeit zu beobachten. Bei der Reaktion mit Wasser bilden sich aus zwei Molekülen des Radikals: Tetramethyldiaminodiphenylamin und die chinoide, quartäre Imoniumbase (Farbbase von Bindschedlers Grün):



Die Farbbase spaltet sich sehr rasch in Phenolblau, das zugehörige Indophenol und Dimethylamin, augenblicklich bei Gegenwart von Alkalien¹⁾:

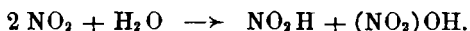


Die deutliche Grünfärbung, die alle das Hydrazin enthaltenden Lösungen mit Wasser geben und der augenblickliche Umschlag nach Blau bei Zugabe von Alkali gewähren einen sehr scharfen Nachweis für das Hydrazin. Daß auch hierbei der Diarilstickstoff und nicht das Hydrazin reagiert, beweist der folgende Versuch, der gleichzeitig zeigt, wie sehr der Dissoziationsgrad von der Art des Lösungsmittels abhängig ist. Man verteilt eine Benzollösung des Hydrazins

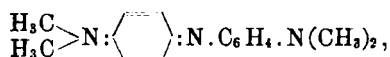
¹⁾ Möhlau, B. 16, 2855 [1883].

zu gleichen Teilen auf zwei Reagensgläser und gibt in das eine die fünffache Menge Petroläther, in das andere die fünffache Menge Benzol. Die erste Probe entfärbt sich so gut wie vollständig, während die in Benzol ihre intensiv gelbe Farbe beibehält. Schüttelt man nun die beiden Lösungen mit der gleichen Menge Wasser gleichmäßig durch, so färbt sich das Wasser unter der Benzollösung tief grün, während es unter der ersten Lösung nahezu farblos bleibt.

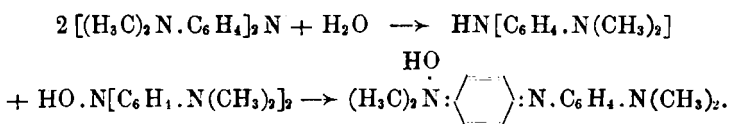
Die Reaktion des Bi-[dimethylamino]-diphenyl-stickstoffes mit Wasser findet im Stickoxyd, dem anorganischen Vorbild, keine Analogie, viel eher im Stickstoffdioxyd:



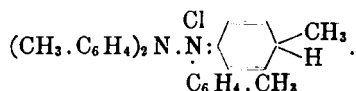
Ich halte es aber trotz dieser Übereinstimmung nicht für rätlich oder gar notwendig, dem Radikal eine tautomere, chinoiden Struktur, wie:



mit vierwertigem Stickstoff zu geben, die freilich auch der Entstehung der chinoiden Farbbase sehr gut gerecht würde. Allein die Farbe des Radikals im Vergleich zu dem tieffarbigem Indamin spricht entschieden dagegen, und dann weisen die früher erwähnten Additionen zu deutlich auf den Sitz der Valenzlücke am mittelständigen Stickstoff hin. Die Umsetzung mit Wasser könnte sich recht gut über das zuerst zu erwartende Diphenylhydroxylamin-Derivat vollziehen, die »Pseudobase« des chinoiden Imoniumhydroxyds:



Eine große Überraschung hat das Verhalten des Tetra-[dimethylamino]-tetraphenylhydrazins gegenüber Säuren gebracht. Die bisher untersuchten Tetraarylhydrazine besaßen an sich keine basische Natur, sie bildeten mit verdünnten Säuren keine Salze. Bei Ausschluß von Wasser gaben sie aber alle mit Mineralsäuren und mit Eisessig intensiv gefärbte Additionsprodukte, die trotz ihrer Unbeständigkeit in mehreren Fällen isoliert wurden. Es ist ausgeschlossen, diese Salze anders als chinoid aufzufassen, das violettrote Chlorhydrat des Tetra-tolyhydrazins¹⁾ z. B. gemäß der Struktur:



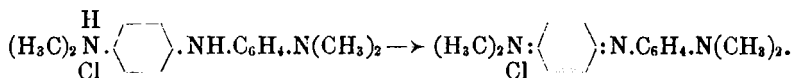
¹⁾ B. 40, 4260 [1907].

Diese tief farbigen, chinoiden Hydrzoniumsalze sind es, welche die so leicht erfolgende, eingehend untersuchte »Säurespaltung« der Tetraarylhvdrazine am Stickstoff vermitteln. Das neue, basische Hydrzin löst sich dagegen schon in verdünnten Säuren, aber ohne Färbung auf. Auch bei Ausschluß von Wasser, z. B. mit ätherischer Salzsäure, erhält man das normale, farblose Salz, ebenso in Eisessig, indem offenbar die Dimethylaminogruppen von der Säure belegt werden.

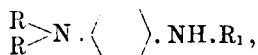
Diese Salzbiidung hat zur Folge, daß infolge von Reflexwirkung der Zusammenhalt der Hydrzin-Stickstoffatome auf einmal ein sehr fester geworden ist. Von einer Dissoziation wie beim freien Hydrzin ist keine Rede mehr, selbst durch Reduktionsmittel ist die Bindung schwer zu zerreißen; so kann man sogar ein Doppelsalz mit Zinnchlorür erhalten, und es bedarf längerer Einwirkung von Zinkstaub und Salzsäure, um die Zerlegung in zwei Moleküle der Tetramethylbase zu erreichen. (Das freie Hydrzin wird durch Palladiumschwarz und Wasserstoff in ätherischer Lösung fast augenblicklich in dieser Richtung reduziert; Phenylhydrzin wird schon in der Kälte unter Aufbrausen dehydriert.) Diese Beobachtungen zeigen einmal, wie überaus stark die Hydrzingrouppe von den (durch die Salzbiidung veränderten) Affinitätsverhältnissen in den Benzolkernen beeinflusst wird, und dann beweisen sie mit aller Schärfe das, was früher und oben kurz zusammengefaßt von mir über den Mechanismus der Salzbiidung und Säurespaltung bei den nicht basischen, ditertiären Hydrzinen geäußert worden ist.

Die Oxydation des *p*-Tetramethyldiamino-diphenylamins.

Tertiär-sekundäre *p*-Phenylendiamine werden in saurer Lösung zu Chinonimoniumsalzen oxydiert, wie dieses für die ganze Gruppe bekannt ist. Auch die Tetramethylbase liefert unter diesen Umständen den Farbstoff, das Bindschedler-Grün, aus dem sie ja durch Reduktion als seine Leukobase erhalten worden ist:



Auffallenderweise hat man sich bisher nicht mit der Frage beschäftigt, wie sich die freien Basen mit der Gruppierung:

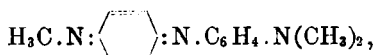


zu denen unter anderen auch das Leukomethylenblau gehört, bei der Oxydation verhalten. Oxydiert man die hier bearbeitete Tetra-

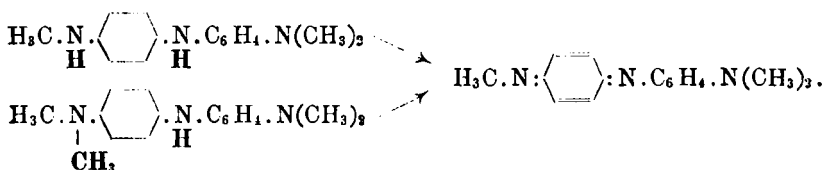
methylbase bei Gegenwart von Alkalien z. B. mit rotem Blutlaugensalz, so erhält man unter Abspaltung von Dimethylamin glatt Phenolblau. Es gibt zwei Erklärungen für diese Reaktion:

1. Es entsteht, analog den Verhältnissen in saurer Lösung die chinoide Farbbase, die in der bekannten Weise in Dimethylamin und Phenolblau zerfällt, oder

2. der Wasserstoff wird von der Imingruppe weggenommen; der gebildete Diarylstickstoff erleidet unter der Wirkung des Alkalis die Veränderung, wie sie oben beschrieben wurde. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten vermag ich nicht zu treffen. Schüttelt man die Ätherlösung der Tetramethylbase mit der äquimolekularen Menge einer wäßrigen Ferricyankaliumlösung, die einen Überschuß von Natriumbicarbonat enthält, so krystallisiert alsbald das prachtvoll bronzeglänzende Ferrocyanat der Bindschedlerschen Farbbase aus (Reduktion gibt die Tetramethylbase zurück). — Wesentlich anders ist die Wirkung neutraler Oxydationsmittel auf die in indifferenten Solvenzien gelöste Base. Beim Schütteln ihrer Ätherlösung mit Silberoxyd, Bleidioxyd, Quecksilberoxyd färbt sich ihre Äther- oder Benzollösung, namentlich mit den beiden erstgenannten Oxyden, fast augenblicklich intensiv kirschrot. Die so entstehende rote Substanz ist das schon früher erwähnte Trimethylindamin:



das sogar auf diesem Wege am vorteilhaftesten dargestellt wird. Es ist ein direktes Oxydationsprodukt der Tetramethylbase und bildet sich nicht etwa über die Phase des Diarylstickstoffes (aus dem das Indamin, wenn auch langsam, durch Oxydation hervorgehen kann). Denn wenn man neben einander die Ätherlösung von Tetramethyldiamino-diphenylamin und von seinem Hydrazin mit Silberoxyd durchschüttelt, so tritt nur im ersten Fall die kirschrote Lösungsfarbe des Indamins sofort auf. Bei dieser demnach direkt verlaufenden Oxydation der Tetramethylbase verhält sich also eine Methylgruppe gleich einem Wasserstoffatom. Wie sich das Chinonimin aus der Trimethylbase unter Herausnahme zweier H-Atome bilden kann, so kann aus der Tetramethylbase Methyl + Wasserstoff aus der gleichen Stellung, wohl als Methylalkohol, herausgenommen werden:



Aber das Indamin bildet nur einen Teil des Reaktionsprodukts. Neben ihm entsteht in reichlicher Menge das Hydrazin. Wenn man eine 5-proz. ätherische Lösung der Tetramethylbase mit dem $1\frac{1}{2}$ -fachen der Theorie an Silberoxyd ($\frac{3}{4}$ Mol) unter Zugabe von geglühtem Natriumsulfat 3—4 Stunden lang auf der Maschine schüttelt, so enthält die dunkelrote Lösung so gut wie keine unveränderte Base mehr.

Man stellt dieses in der Weise fest, daß man einige Tropfen auf einem Uhrglas verdunsten läßt, den schmierigen violetten Rückstand mit Gasolin ansieht, abgießt und wieder verdunsten läßt. Noch vorhandene Base gibt sich unter dem Mikroskop sehr leicht durch eine farblose, eisblumenartige Krystallisation zu erkennen.

Es ist unmöglich, das Hydrazin aus der fertig oxydierten Lösung zu isolieren; alle Versuche in dieser Richtung sind fehlgeschlagen. Was in einigen Fällen an Krystallen erhalten wurde, war Trimethylindamin. Durch Einleiten von Stickoxyd erhält man aber in einer Menge von über 60 % der eingesetzten Base ihr Nitrosamin, hervorgegangen aus der Anlagerung von NO an das Radikal des dissoziierten Hydrazins. Da auch das Indamin sehr rasch Stickoxyd anlagert, so entfärbt sich bei dieser Operation die Ätherlösung auf die gelbe Farbe der Nitrosamine. Die Tetramethylbase reagiert, wie ein Kontrollversuch zeigte, mit NO nicht im geringsten. Aus der umgesetzten, durch Evakuieren oder durch Einleiten von Kohlendioxyd von überschüssigem NO befreiten Lösung läßt man den Äther in einer Schale an der Luft verdunsten und erhält so als Rückstand das krystallisierte gelbe Nitrosamin, das zur Entfernung von schmierigen Beimengungen mit Alkohol verrieben, dann abgesaugt und mit Äther gewaschen wird. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wird es in prachtvoll glänzenden feuergelben Nadeln rein erhalten. Schmelzpunkt bei 155° unter schwachem Aufschäumen, von 148° ab ist die beginnende Zersetzung wahrnehmbar.

0.1386 g Sbst.: 0.3458 g CO_2 , 0.0904 g H_2O . — 0.0944 g Sbst.: 16.5 ccm N (17° , 720 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{ON}_4$. Ber. C 67.61, H 7.04, N 19.72.

Gef. » 68.04, » 7.24, » 19.49.

Das Nitrosamin ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, ausgenommen in Benzol und Chloroform. Beim Aufkochen der Xylo-lösung erfährt das reine Präparat nur eine unerhebliche Farbvertiefung, auch läßt sich bei längerem Kochen keine Abspaltung von Stickoxyd mit Jodkaliumstärkepapier nachweisen. (Das später zu beschreibende Additionsprodukt von NO an das Indamin färbt sich dabei unter Abspaltung von NO alsbald tiefrot.) Durch Eintragen in eine Lösung von Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure wird das

Nitrosamin glatt in Ammoniak und Tetramethyldiamino-diphenylamin zerlegt. Um die Abscheidung des öligen, in Wasser schwer löslichen Zinndoppelsalzes zu vermeiden, gießt man in gekühlte überschüssige Natronlauge, äthert dann aus und identifiziert die Base, wie üblich, durch den Schmelzpunkt.

In diesem Falle wurde außerdem noch das Acetylderivat durch kurzes Erwärmen mit wenig Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade hergestellt. Das mit Wasser ausgeschiedene Produkt schmolz, aus 50-proz. Alkohol in schönen Nadeln umkrystallisiert, wie ein Originalpräparat bei 127°. Der Acetylkörper löst sich noch in verdünnten Säuren, gibt aber mit Oxydationsmitteln in der Kälte keinen Farbstoff mehr, dagegen bei gelindem Erwärmen unter Abspaltung der Acetylgruppe Bindschedlers Grün.

Das Nitrosamin kann auch aus der Base direkt gewonnen werden, wenn man ihre konzentrierte Eisessiglösung unter Kühlung mit einer gesättigten Nitritlösung in kleinem Überschuß versetzt; die Lösung wird dabei tiefgrün gefärbt. In mineralaurer Lösung wirkt die salpetrige Säure ausschließlich oxydierend, es entsteht nur der Farbstoff.

Die Beständigkeit des Nitrosamins bedarf vom theoretischen Standpunkt aus noch einer kurzen Erörterung. Es ist in einer der früheren Abhandlungen¹⁾ gezeigt worden, daß die Nitrosamine bei höherer Temperatur allgemein in die beiden Radikale des zweiwertigen Stickstoffs, in NO und N(R), zurückzerfallen, daß also ihre Bildung durch Zusammenlagerung dieser Bestandteile ein umkehrbarer Prozeß ist. Dabei stellte sich als Gesetzmäßigkeit heraus, daß die Festigkeit der Bindung zwischen NO und N(R), proportional ist der Basizität der dem Nitrosamin zugrunde liegenden Base. Das Nitrosamin spaltet im Einklang damit weit langsamer Stickoxyd ab, als z. B. Diphenyl- oder Ditolyl-nitrosamin.

Wir kehren jetzt wieder zu der roten Oxydationslösung der Tetramethylbase zurück.

Nicht nur durch die Reaktion mit Stickoxyd, sondern auch auf dem Weg der Reduktion kann man nachweisen, daß in ihr das Hydrazin enthalten ist. Man braucht sie nur unter Einleiten von Wasserstoff einige Minuten mit Palladiumschwarz umzuschütteln, um sie zu entfärben. Zweckmäßig behandelt man die Reduktionslösung hierauf zur Entfernung der Leukoverbindung von stets vorhandenem Phenolblau im Scheidetrichter mit alkalischer Hydrosulfitlösung, trocknet den Äther mit Chlorcalcium, läßt verdunsten, digeriert den langsam krystallisierenden Rückstand mit wenig Äther und krystallisiert die zurückbleibende Tetramethylbase mehrmals aus Ligroin um.

¹⁾ Wieland und Lecher, A. 392, 159 [1912].

Sie ist in diesem Fall, wie immer, wenn sie stark verunreinigt ist, ziemlich schwierig ganz rein zu erhalten. Schmp. 118—119°.

Tetramethyldiamino-diphenylamin wird auch von anderen Oxydations- und Dehydrierungsmitteln, als den erwähnten Metalloxyden, mit großer Leichtigkeit angegriffen. Es schwärzt ammoniakalische Silberlösung sofort. Palladiumschwarz, mit oder ohne Sauerstoff, rötet die farblose Ätherlösung augenblicklich, ebenso merkwürdigerweise auch Chinon. Die Autoxydation, die im Dunkeln wenig hervortritt, wird durch Licht außerordentlich beschleunigt. Im Sonnenlicht erhält man schon in einigen Minuten die tiefrote Färbung des Indamins. Hierbei ist nicht das Hydrazin, ebenso wenig wie bei der Bildung des Indamins durch Oxydation mit Silberoxyd, das Zwischenprodukt. Wenn es primär auftreten würde, so müßte bei der Belichtung einer feuchten Ätherlösung der Tetramethylbase Phenolblau entstehen. Dies ist aber nicht der Fall, sondern bei einem vergleichenden Versuche unter Anwendung von trockenem und feuchtem Äther war der Farbton der kirschroten Lösungen genau der gleiche. Wasserstoffperoxyd in ätherischer Lösung wirkt auffallend langsam auf die Base ein.

Bei allen Versuchen, die Lösungen des Hydrazins, vermischt mit anderen Stoffen, ergaben, war zwar seine Gegenwart sicher festzustellen, aber über seine Eigenschaften, im besonderen über seinen Dissoziationsgrad, war dabei wenig Positives und Neues zu erfahren. Dies gelang erst mit der Beobachtung, daß durch Pyridin die Oxydationskraft des Silberoxyds ganz außerordentlich gesteigert wird, bis zu dem Maße, daß es möglich wurde, bei sehr tiefen Temperaturen die Umsetzung in sehr kurzer Zeit zu Ende zu führen. Vor der Beschreibung dieses Teils der Arbeit soll die Darstellung des Ausgangsmaterials gegeben werden, wie sie sich auch für größere Mengen als bequem und ausgiebig erwiesen hat.

p-Tetramethyldiamino-diphenylamin

ist zuerst von Bindschedler aus dem nach ihm benannten Farbstoff durch Reduktion auf ziemlich umständliche Weise gewonnen worden¹⁾. Seine Beschreibung der Base ist im allgemeinen richtig, bis auf den geringfügigen Unterschied, daß sie in vollkommen reinem Zustand farblos ist und dann bei 121° (nicht bei 119°) schmilzt. Man gewinnt Farbstoff und aus ihm Leukobase am besten folgendermaßen:

¹⁾ B. 16, 866 [1883].

Bindschedlers Grün. 150 g salzsaures *p*-Nitroso-dimethylanilin werden in 400 ccm Wasser von 60–70° aufgeschlämmt. Die Suspension gibt man portionenweise, abwechselnd mit Zinkstaub in einen 3 l-Rundkolben, in dem sich 1000 ccm 30-proz. Salzsäure befinden. Unter starker Erhitzung geht die Reaktion vor sich, Übersäumen verhindert man durch Einstellen des Kolbens in Eiswasser. Man sorgt stets für überschüssigen Zinkstaub, von dem etwa 400 g nötig sind. Gegen das Ende der Reaktion muß man noch konzentrierte Salzsäure zugeben, damit die Lösung immer sicher einen Überschuß davon enthält. Dies ist namentlich für die nachfolgende Oxydation wichtig. Die fast farblose Lösung wird zum Schluß heiß vom unverbrauchten Zinkstaub abgesaugt, nach dem Abkühlen löst man 96 g Dimethylanilin in ihr auf und oxydiert die beiden Basen unter Eiskühlung und Turbinieren mit einer konzentrierten Lösung von 83 g Natriumbichromat, die man tropfenweise zugibt, zum Farbstoff zusammen. Sehr bald krystallisiert dieser in glänzenden, grünen Blättchen aus; man saugt nach kurzem Stehen scharf ab und wäscht mit Alkohol und Äther. Ausbeute 220–250 g.

Der Farbstoff, den man auf diese Weise erhält, ist nicht identisch mit dem von Bindschedler beschriebenen. Er ist viel leichter in Wasser löslich, als dieser, auch zeigen die Krystalle nicht den prachtvollen Kupferglanz des Bindschedlerschen Präparats. Aber beim Stehen und besonders beim Reiben scheidet die konzentrierte wäßrige Lösung sehr rasch das schöne, in festem Zustand rote Doppelsalz aus (Chlorbestimmung: ber. 19.86, gef. 19.79). Die Lösungen der beiden Salze besitzen identische Farbe. Es liegt also in dem grünen entweder ein saures Salz oder eine zweite Modifikation des normalen Zinkdoppelsalzes vor.

Zur Reduktion von 200 g Farbstoff stellt man sich in einem Filtrierstutzen von 5 l Inhalt eine Lösung von 200 g Natriumthiosulfid in 500 ccm 20-proz. Natronlauge und einem Liter Wasser her, der man, um nachher das Zink möglichst in Lösung zu halten, 500 ccm Ammoniak zusetzt. Ohne Kühlung läßt man dazu unter Turbinieren oder kräftigem Rühren die etwa 40° warme, frisch bereitete, gesättigte Lösung des Farbstoffes einfließen, am bequemsten in der Weise, daß man sie durch ein großes Faltenfilter direkt hineinfiltiert. Das schwerer lösliche rote Salz, das sich beim Auflösen des Farbstoffes immer abscheidet, muß bei etwas höherer Temperatur für sich in Lösung gebracht werden. Die Leukobase fällt alsbald in farblosen krystallinischen Flocken aus und läßt sich nach Beendigung der Reaktion leicht auf einer Nutsche absaugen. Es ist nötig, den Niederschlag fest zusammen zu pressen und gründlich mit kaltem Wasser zu waschen, da anhaftendes Alkali die Autoxydation der Tetramethylbase stark begünstigt. Schließlich wird auf Tontellern im Vakuum über Schwefelsäure und Stangenkali scharf getrocknet. Das rohe, noch zinkhaltige Präparat wird, fein gepulvert, durch Auskochen mit viel Ligroin umkrystallisiert (Heißwassertrichter!). Man gewinnt so die Base in schönen, glänzenden Blättern, häufig schon ganz farb-

los, immer aber im Zustand ausreichender Reinheit. Es empfiehlt sich, die Ligroinlösungen in Eis abzukühlen und die Laugen zum Schluß auf dem Dampfbad stark zu konzentrieren. Die Ausbeute an umkrystallisierter Base beträgt im Durchschnitt 120 g, das sind über 80 % der Theorie. Der kleine Rest geht dadurch verloren, daß in geringem Betrag der Farbstoff vor der Hydrierung der Alkaliwirkung (Spaltung in Phenolblau und Dimethylamin) anheimfällt. In der Hydrosulfütlauge ist daher zum Schluß dessen Leukoverbindung enthalten.

Tetra-[dimethyl-amino]-tetraphenylhydrazin,
 $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{N} - \text{N}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$.

5 g der reinen Tetramethylbase werden in 6 ccm Pyridin (I Kahlbaum) unter Erwärmen gelöst; die mit 20 ccm absoluten Äthers verdünnte Lösung kühlt man rasch in einer frischen Kältemischung auf -15° ab, setzt 3 g geglühten Natriumsulfats und 1 g feinpulvrigen Silberoxyds zu und bringt sofort ohne Rücksicht auf auskrystallisierende Base im Kältegemisch auf die Schüttelmaschine. Man bewerkstelligt dies am einfachsten in der Weise, daß man die aus fein zerstoßenem Eis bereitete Kältemischung in eine Pulverflasche einfüllt, die liegend auf die Maschine gespannt wird. In dem Kork, der als Verschuß dient, steckt der Behälter der Reaktionsmischung, ein dickwandiges Reagensglas (Brühl-Glas), das beinahe bis oben voll und mit einem dicht sitzenden Kork verschlossen sein soll. Die Kältemischung muß erneuert werden, wenn ihre Temperatur höher als -12° gestiegen ist. Nach halbstündigem Schütteln setzt man ein weiteres Gramm Silberoxyd, nach einer weiteren halben Stunde noch 1.8 g davon zu und schüttelt noch eine Stunde, im ganzen also 2 Stunden lang. Nach dieser Zeit hat sich die Hauptmenge des Hydrazins aus der tiefvioletten Lösung abgeschieden und wird nun samt den anorganischen Beimengungen auf einer Filterplatte abgesaugt. Man preßt den Niederschlag fest zusammen und wäscht ihn einmal mit stark vorgekühltem Äther, bis die blaue Mutterlauge (Phenolblau) fast vollständig entfernt und das Präparat nahezu farblos geworden ist. Beim Filtrieren des Hydrazins ist stets darauf zu achten, daß nicht zuviel (feuchte) Luft durch den Niederschlag hindurch gesaugt wird. Man erhält auf die beschriebene Weise das reine Hydrazin in einer Menge von 4 g, das sind 80% der Theorie, allerdings vermischt mit Silber und Natriumsulfat. Für die Ausführung der meisten Reaktionen ist dieses Präparat genügend rein. Um das Hydrazin zu isolieren, krystallisiert man es wie folgt um. Zuerst wird der Niederschlag in 20 ccm kalten absoluten Äthers aufgeschlämmt. Dadurch erreicht man eine weitgehende mechanische Trennung des spezifisch leichteren Hydrazins von den am

Boden bleibenden anorganischen Bestandteilen, von denen man kann unter Nachspülen mit wenig Äther das Hydrazin durch Absaugen fast vollständig abtrennen kann. Der abgesaugte Niederschlag wird jetzt in einem Reagensglas mit 8 ccm Benzol digeriert, in dem sich das Hydrazin, namentlich beim Zerreiben mit einem Glasstab, rasch auflöst. Dann saugt man auf einer kleinen Filterplatte vorsichtig von noch vorhandenem ungelöstem Natriumsulfat und Silber ab, wäscht einige Male mit Äther und setzt schließlich zu dem klaren, aber violett gefärbten Filtrat noch eine Mischung von 10 ccm Äther und 5 ccm Gasolin. Die Lösung, aus der das Hydrazin sofort farblos auskrystallisiert, wird eine halbe Stunde lang gut verschlossen im Kältegemisch gehalten, hierauf abgesaugt und liefert so nach dem Absaugen und Waschen mit Äther das vollkommen reine, farblose Hydrazin in schönen, glitzernden Kryställchen (unter dem Mikroskop kurze Stäbchen). Bei seiner großen Wasserempfindlichkeit färbt sich das Hydrazin allerdings sehr bald leicht blau. Die Ausbeute beträgt 0.7, im besten Fall 1 g. Das ganz reine Präparat, wie es für die Analyse und für die Molekulargewichtsbestimmungen benutzt wurde, schmilzt je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bei 74—76° zu einer dunkelroten Flüssigkeit; schon vorher ist eine deutliche Dunkel-färbung zu bemerken.

0.1249 g Sbst.: 0.3447 g CO₂, 0.0895 g H₂O.

C₃H₄N₆. Ber. C 75.59, H 7.87.

Gef. » 75.27, » 7.96.

Die Löslichkeit ist in Benzol, Nitrobenzol und Alkohol, durch den aber die Substanz sehr rasch verändert wird, Pyridin, Chloroform groß, ziemlich groß in Aceton, geringer in Äther, sehr gering in Petroläther. Die Lösungsfarbe des völlig reinen Hydrazins in Benzol, Äther, Aceton, Pyridin ist im ersten Augenblick rein und intensiv gelb, phenolblauhaltige Präparate zeigen einen Stich ins Grüne. Die Lösung in Nitrobenzol ist wie die sehr vieler aromatischer Amine und Hydrazine rot. Die gelben Lösungen nehmen mit oder ohne Ausschluß von Luft beim Stehen eine rote Farbe an, die schon nach einer Stunde deutlich, nach mehreren Stunden intensiv wird. Im Sonnenlicht findet diese Veränderung fast sofort statt, der Diaryl-Stickstoff, der die gelbe Farbe der Hydrazinlösungen verursacht, ist also stark lichtempfindlich. Die rote Substanz ist, wie oben ausgeführt wurde, nichts anderes als das Trimethyl-indamin (Methyl-dimethylaminophenyl-chinondiimin). Es bildet sich sofort, wenn man die Lösungen des Hydrazins kurze Zeit erwärmt.

Auch das feste Hydrazin ist, selbst wenn es vor Licht geschützt im Vakuum aufbewahrt wird, nicht lange Zeit haltbar. Schon nach

24 Stunden sind deutliche Anzeichen der Zersetzung bemerkbar, und nach einigen Tagen sind nur noch geringe Mengen, durch die Wasserprobe nachweisbar, in den Präparaten enthalten. Bei dieser sehr scharfen Probe wird eine kleine Menge in Äther gelöst — in Zersetzung begriffene Präparate lösen sich stets mit dunkler Farbe —, die Ätherlösung verrät ihren Gehalt an Hydrazin durch die Grünfärbung, die sie zugesetztem Wasser beim Durchschütteln erteilt. Eine Spur Alkali bringt augenblickliche intensive Blaufärbung (von Phenolblau) hervor.

Zum Studium der durch Wasser bewirkten Zersetzung wurden 0.3 g Hydrazin, in der nötigen Menge Äther gelöst, 30 Minuten lang auf der Maschine mit Wasser geschüttelt. Die anfängliche Grünfärbung, von der chinoiden Farbbase herrührend, verschwindet bald, und man hat zum Schluß eine intensiv blauviolette Ätherlösung, die neben Phenolblau die äquivalente Menge Tetramethyldiamino-diphenylamin enthält. Nach dem Trocknen der Ätherlösung und Abdunsten des Äthers gewahrt man in der zurückbleibenden Krystallisation mit bloßem Auge nebeneinander die dunkeln, schwach bronzeglänzenden Nadeln des Phenolblaus und die farblosen, farnkrautartigen Aggregate der Tetramethylbase. Zur Trennung behandelt man das Gemisch zweimal nacheinander mit warmem Gasolin, das in der Hauptsache die Base aufnimmt. Der Rückstand wird aus heißem Ligroin umkrystallisiert, am besten in zwei Fraktionen. Die zweite liefert nach dem Erkalten die schönen Krystalle des Phenolblaus mit dem Schmp. 156° und allen charakteristischen Eigenschaften dieses Körpers ¹⁾ (Reduktion zum Phenol $\text{HO} \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{NH} \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, das, in Alkali gelöst, eine äußerst sauerstoffbegierige Küpe bildet. Löslichkeit in konzentrierter Schwefelsäure mit rein blauer Farbe. Beim Kochen mit Säuren Abspaltung von Chinon).

Wir haben jetzt noch die Isolierung der Tetramethylbase zu behandeln. Sie findet sich, wie erwähnt, in den Gasolinauszügen des ursprünglichen Gemisches, immer noch vermengt mit mitgegangenem Phenolblau. Man scheidet dieses am zweckmäßigsten nach der Reduktion mit Alkali ab, indem man den Inhalt der Gasolinlösungen

¹⁾ Zur Berichtigung der differierenden Angaben in der Literatur sei hier angegeben, daß der Schmelzpunkt des absolut reinen Phenolblaus bei 162° liegt. Am besten gewinnt man die Substanz aus Bindschedlers Grün mit Alkalien (nach Möhlau, B 16, 2855 [1883]). Durch Umkrystallisieren aus Ligroin, in dem sie auch in der Hitze ziemlich schwer löslich ist, wird sie in schönen Krystallen vom angegebenen Schmelzpunkt gewonnen.

nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in wenig verdünnter Salzsäure aufnimmt, mit Zinkstaub entfärbt, in alkalische Hydrosulfitlösung eingießt und die Tetramethylbase ausäthert. Sie zeigte nach der Krystallisation aus Ligroin den Schmp. 119° und besaß die zu erwartenden Eigenschaften.

Außer den beiden so nachgewiesenen Substanzen entsteht bei der Einwirkung von Wasser auf das Radikal des zweiwertigen Stickstoffs Dimethylamin; es ist im Wasser enthalten und an seinem Geruch, seiner Flüchtigkeit und der starken alkalischen Reaktion gegenüber Curcuma deutlich erkennbar.

Näheres über die Dissoziationsverhältnisse.

Als geeignete Lösungsmittel zur Bestimmung der Molekulargröße und damit des Dissoziationsgrades des neuen Hydrazins kamen nur Benzol und Nitrobenzol in Frage. Phenol und Dimethylanilin reagieren zu rasch damit, Eisessig bildet ein Salz des undissoziierten Hydrazins, und Bromoform erscheint als halogenhaltige Substanz immerhin nicht einwandfrei. Die Präparate von Hydrazin wurden jeweils frisch verwendet, sie blieben nach dem Umkrystallisieren $\frac{1}{2}$ —1 Stunde lang im Vakuum über Schwefelsäure, wurden dann mitsamt der Tara gewogen, weitere 20 Minuten ins Vakuum gebracht, und erwiesen sich so als gewichtskonstant. Zum Überfluß hat man dann nach Entnahme der für die Bestimmung nötigen Substanz noch für den Rest festgestellt, daß er auch nach 15-stündigem Stehen im Vakuum nicht mehr an Gewicht verlor. Als Apparat für die Gefrierpunktsbestimmungen diente der vortreffliche Beckmannsche, mit Glasschliffen und elektrischer Rührung versehene. Die Bestimmungen wurden möglichst rasch ausgeführt, so daß in der Regel nach $\frac{1}{4}$ Stunde übereinstimmende Ablesungen erhalten waren, innerhalb einer Zeit also, in der das Hydrazin in den kalten Lösungen noch keinerlei Zersetzung erfahren haben konnte.

I. Benzol. [Konst. = 50]

- | | | | | | | |
|----|----------|--------|--------|---------|----------------------------|----------|
| 1) | 0.1293 g | Sbst.: | 15.4 g | Benzol, | $\Delta = 0.088^{\circ}$. | M = 477. |
| 2) | 0.1327 | » | 15.6 | » | , » = 0.092°. | » = 459. |
| 3) | 0.1128 | » | 15.1 | » | , » = 0.083°. | » = 450. |
| 4) | 0.1139 | » | 16.8 | » | , » = 0.075°. | » = 452. |

Im Mittel ergibt sich daraus eine Molekulargröße von 460.

Für $C_{32}H_{40}N_6$ (Hydrazin) ber. 508.

» $C_{16}H_{20}N_3$ (Diarylstickstoff) » 254.

Es sind also bei den angewandten Konzentrationen in Benzol etwa 10% des Hydrazins in die freien Radikale dissoziiert.

II. Nitro-benzol. [Konst. = 70]

- 1) 0.1202 g Sbst.: 23.8 g Nitrobenzol, $A = 0.085^{\circ}$. $M = 416$.
 2) 0.1568 » » 22.6 » , » = 0.115° . » = 422.

Das Mittel von 419 ergibt in Nitro-benzol einen Dissoziationsgrad von 21%.

Die Dissoziation der Tetraarylhydrazine in die Diarylstickstoffe wächst mit steigender Temperatur und ist abhängig von der Natur des Lösungsmittels, wie dies schon an den früher untersuchten Beispielen beobachtet worden ist. Hier lassen sich diese Erscheinungen besonders schön zeigen. Eine verdünnte Benzollösung vertieft sich bei kurzem Erwärmen sichtlich in ihrer Farbe und geht beim Abkühlen wieder zurück. Ebenso wird eine Lösung beim Abkühlen in Eis deutlich farbschwächer gegenüber einer gleich konzentrierten, bei Zimmertemperatur gehaltenen. Besonders anschaulich ist der Versuch in dem sehr schwach dissoziierenden Ligroin. Löst man einige Milligramm von Hydrazin durch kurzes Erwärmen in ein paar Kubikzentimetern Ligroin, so erhält man eine in der Hitze tiefgelbe Lösung, die beim Abkühlen beinahe ganz farblos wird. Die Zurückdrängung der Dissoziation kann auch durch folgenden Versuch gezeigt werden. Eine verdünnte, ca. 1-prozentige Benzollösung des Hydrazins verteilt man zu gleichen Teilen zu je ca. 1 ccm auf zwei Reagensgläser. Zur einen setzt man 5 ccm Benzol, zur andern 5 ccm Ligroin. Die erste Lösung bleibt intensiv gelb, die zweite wird fast vollkommen entfärbt.

Nach Piccard ¹⁾ gehorchen Lösungen farbloser Stoffe, die in farbige Semimere dissoziieren, dem Beerschen Gesetze nicht. Wenn man von zwei Lösungen der gleichen Konzentration die eine verdünnt, so treten in ihr infolge gesteigerter Dissoziation mehr farbige Moleküle auf, im Colorimeter muß daher, obwohl gleiche Substanzmengen vorhanden sind, die verdünnte Lösung tiefer farbig erscheinen, als die ursprüngliche.

Ich habe gemeinsam mit Carl Müller die Gültigkeit dieses „colorimetrischen Verdünnungsgesetzes“ am Tetraanisylhydrazin dargestellt ²⁾ und damit den ersten scharfen physikalischen Beweis für die Dissoziation der Tetraarylhydrazine erbracht. Das neue Hydrazin ist ein besonders geeignetes Material zur einfachen Demonstration dieses Gesetzes. Man braucht nur von einer Benzollösung des Hydrazins gleiche Mengen (je 1—2 ccm) in gleiche, außen mit schwarzem Papier umkleidete Reagensgläser zu bringen, um darzutun, daß von den in der axialen Durchsicht gegen weißes Papier colorimetrisch gleichwertigen

¹⁾ A. 381, 347 [1911].

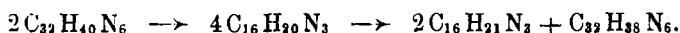
²⁾ A. 401, 233 [1913].

Lösungen die eine beim Verdünnen mit dem doppelten Volumen Benzol außerordentlich stark im besagten Sinne verändert wird.

Da die Geschwindigkeit, mit der die Dissoziation verläuft, eine verhältnismäßig geringe ist, so beweist der folgende Versuch das gleiche. In zwei gleichen Reagensgläsern sind, wie eben, gleiche Mengen (etwa 2 ccm) der Benzollösung enthalten. Die eine verdünnt man mit 6 ccm Benzol. Nach 1—2 Minuten führt man die gleiche Verdünnung unter gleichzeitigem heftigen Schütteln im zweiten Reagensglas aus. Wenn man jetzt die beiden Proben sofort neben einander vergleicht (senkrecht zur Zylinderachse), so bemerkt man ganz deutlich, daß die zweite Lösung anfangs heller ist, nach einigen Sekunden hat auch sie den Ton der ersten angenommen.

Die Reaktionen des Hydrazins.

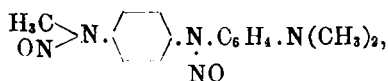
Wie oben ausgeführt wurde, erfährt das Hydrazin in seinen Lösungen eine ziemlich rasche Veränderung. Es ist das Dissoziationsprodukt, der Diarylstickstoff, der davon betroffen wird, denn die Zersetzlichkeit ist proportional dem Grad der Dissoziation. Ätherlösungen enthalten noch nach zwei Tagen geringe Mengen von Hydrazin, nachweisbar durch die Wasserprobe. Benzollösungen sind nach 24 Stunden, solche in Nitrobenzol schon nach 12 Stunden vollkommen zersetzt. Bei der zeitlichen Verfolgung dieser Reaktion im Molekulargewichtbestimmungsapparat kommt man auf dem Weg einer Kurve, die bisher nicht exakt ausgearbeitet worden ist, zu einem Endzustand von der Molekulargröße 300—320. Er entspricht ungefähr der Disproportionierung des Hydrazins in Tetramethylbase und Perazin gemäß der Gleichung



Läßt man die zersetzten Lösungen des Hydrazins verdunsten, so bleibt ein hellgrüner, schmieriger Rückstand, der von den farblosen Krystallen der Tetramethylbase durchsetzt ist. Man isoliert sie durch Auskochen mit Petroläther und stellt ihre Identität nach dem Umkrystallisieren durch Schmelzpunkt und Reaktionen fest. Das Perazin wird durch mehrfaches Umfällen aus Benzol-Alkohol als gelbes Pulver erhalten. Es ist noch nicht näher untersucht; hier sei nur erwähnt, daß seine farblose Lösung in verdünnten Säuren mit Oxydationsmitteln wie Eisenchlorid, Brom, einen blauen Farbstoff gibt. Daß bei der Selbstzersetzung des Hydrazins bzw. des Bi-[dimethylamino]-diphenylstickstoffs auch in geringer Menge das rote Chinon-diminderivat entsteht, ist oben erwähnt worden.

Es ist das Hauptprodukt der Oxydation mit Silberoxyd. Eine frisch bereitete ätherische Hydrazinlösung liefert nach dem Einleiten

von Stickoxyd das reine Tetramethyldiamino-diphenylnitrosamin. Schüttelt man aber 4 Stunden lang mit der 10-fachen Menge Silberoxyd, so gewinnt man mit NO das Binitrosamin:



das später beschrieben wird. Es ermöglicht den bequemsten Nachweis des Indamins.

In Säuren, schon in verdünnter Essigsäure, löst sich das Hydrazin farblos auf. Daß hierbei keine Spaltung eintritt, daß den Salzen vielmehr das unveränderte Hydrazin zugrunde liegt, beweist das Verhalten der Lösungen gegen Alkalien; sie scheiden sofort Phenolblau aus. Weiterhin wird durch kräftige Reduktion die Tetramethylbase zurückgebildet. Man erhitzt die Lösung in verdünnter Salzsäure solange mit Zinkstaub, bis sich eine Probe mit Alkali nicht mehr blau färbt, hierauf macht man alkalisch, äthert aus und reinigt die Base wie üblich, Schmp. 119°. Beim Erhitzen für sich färbt sich die salzsaure Lösung des Hydrazins blau. Durch Zinnchlorür wird das krystallinische Zinndoppelsalz des Hydrazins ausgefällt; es gibt mit Laugen Phenolblau.

Die Anlagerung von Triphenylmethyl.

Triphenylmethyl-tetramethyldiamino-diphenylamin, (C₆H₅)₃C.N[C₆H₄.N(CH₃)₂]₂.

Es ist nicht nötig, zur Darstellung dieses Präparats das umkrystallisierte Hydrazin zu verwenden, man nimmt direkt den Benzolauszug aus dem mit Silber und Natriumsulfat vermischtem Rohprodukt. 15—20 ccm Benzol, möglichst rasch absaugen, mit absolutem Äther nachwaschen. Die Lösung, die etwa 4 g vom Hydrazin enthält, wird in einen Fraktionierkolben von 150 ccm gebracht, der durch eine ziemlich weite, durch Schraubhahn regulierbare Capillare mit einem Kohlensäureapparat in Verbindung steht. Das Rohr, das später mit der Saugpumpe verbunden wird, ist durch einen eingeschalteten Glashahn verschließbar. Nachdem man den Kolben durch die Capillare mit Kohlendioxyd gefüllt hat, löst man in einem kleinen Fraktionierkolben 4 g frisch bereitetes Hexaphenyläthan über einer kleinen Flamme in 15—20 ccm Benzol auf. Der Kolben steht ebenfalls mit einem Kohlensäure-Kipp in Verbindung, und man kann so bequem die Triphenylmethylösung in das Reaktionsgefäß, dessen Stopfen man lüftet, eingießen. Nach einigem Stehen haben sich die beiden Radikale mit einander vereinigt, die Lösung ist braungelb geworden. Man destilliert jetzt im Vakuum unter Einleiten von CO₂

bei etwa 20° das Benzol ab, läßt den Rückstand fest werden, reibt ihn mit Äther an, saugt rasch unter möglichstem Abschluß von Luft ab, löst dann schnell in der nötigen Menge heißen Benzols und versetzt die Lösung mit dem gleichen Volumen heißen Alkohols. Das Additionsprodukt krystallisiert in prächtigen, farblosen, keilförmigen Krystallen aus. Die Ausbeute an Rohprodukt ist bei sorgfältigem Arbeiten fast quantitativ. Die reine Substanz schmilzt bei 157° zu einer dunkelroten Flüssigkeit, nachdem sie schon von 120° an begonnen hat, sich mehr und mehr rot zu färben.

0.1693 g Sbst.: 12.8 ccm N (18°, 719.5 mm).

$C_{25}H_{35}N_3$. Ber. N 8.45. Gef. N 8.44.

Leicht löslich in Benzol, Chloroform, schwer in Äther, Alkohol, unlöslich in Petroläther. Mit verdünnter Salzsäure tritt einen Moment Lösung ein, sofort aber scheidet sich unter Trübung und dann in Flocken Triphenylcarbinol aus (Schmelzpunkt aus Alkohol 162°). Das Filtrat enthält das Chlorhydrat der Tetramethylbase, die mit Soda ausgeschieden und aus Ligroin umkrystallisiert wurde. Völlig farbloses Präparat vom Schmp. 121°. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Additionsprodukt mit der gelben Farbe des Triphenylcarbinols; beim Verdünnen mit Wasser Entfärbung. Die interessanteste Eigenschaft des Körpers ist seine große Veränderlichkeit. Seine Lösungen z. B. in Benzol oder Xylol färben sich beim Erhitzen sofort, beim Stehen in der Kälte innerhalb weniger Stunden intensiv rot. Es ist auch hier das Trimethyl-indamin, das sich bildet. Auch die große Lichtempfindlichkeit treffen wir hier an. Diese Reaktionen zeigen mit aller Deutlichkeit, daß das Additionsprodukt schon bei tiefer Temperatur zum Teil in die Bestandteile dissoziiert ist. Denn das rote Chinondiimin geht aus dem primär auftretenden Bi-[dimethylamino]-diphenylstickstoff hervor. Dies kann man beweisen, indem man die aufgekochte Benzollösung mit Wasser durchschüttelt. Die Wasserprobe des Radikals fällt positiv aus. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß diese bemerkenswerte Zersetzung des Additionsprodukts, beschleunigt durch Licht und durch Wärme, von der Mitwirkung des Luftsauerstoffs völlig unabhängig ist.

Meiner Privatassistentin, Frl. Dr. Paula Sachs, danke ich auch hier für die ausgezeichnete Unterstützung, die sie mir durch ihre eifrige und geschickte Beteiligung an der Untersuchung geleistet hat.