

134. Heinrich Wieland: Zur Frage nach dem intermediären Auftreten freier Radikale bei chemischen Reaktionen. Der Zerfall aromatischer Hydrazoverbindungen.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 9. Juni 1915.)

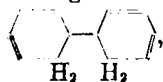
Die Fortschritte, die in den letzten zehn Jahren, ausgehend von der Entdeckung des Triphenylmethyls durch Gomberg, auf dem Gebiet der organischen Radikale gemacht worden sind, haben, abgesehen von der Bereicherung unserer Systematik, eine wichtige Bedeutung für die theoretische Betrachtung chemischer Prozesse, für die Frage nach dem Reaktionsmechanismus gewonnen. Der Radikalbegriff, so wie er in der ersten Zeit der Entwicklung von Berzelius in die organische Chemie eingeführt wurde, schien anfangs das zu umfassen, was wir jetzt durch diese Bezeichnung decken, ungesättigte Komplexe von atomartiger Natur, wie das Cyan und das Kakodyl, die man vor der Erkenntnis ihrer Molekulargröße als die isolierten Bestandteile der Cyan- und Kakodylverbindungen ansah. Das Weiterschreiten von Theorie und Experimentierkunst räumte mit diesen Vorstellungen auf, der Begriff »Radikal« wurde ein rein formaler, man gab ihn bestimmten Stammgruppen, wie Methyl, Benzoyl, Carboxyl, Kakodyl, die bei Umsetzungen einer Verbindung unverändert blieben. Ob dabei die freie Existenz dieser Gruppen für möglich gehalten wurde oder nicht, das war für die allgemeine Anwendung des Begriffes belanglos. So hat bekanntlich bei den grundlegenden Arbeiten von Liebig und Wöhler über das »Radikal Benzoyl« das freie Radikal selbst gar keine Rolle gespielt.

Jetzt, wo die anorganischen Radikale NO und NO₂ eine Reihe organischer Nachfolger gefunden haben, muß der Begriff auf die freien ungesättigten Komplexe von atomartigem Charakter und von abnormaler Valenzzahl beschränkt werden. Triphenylmethyl und der in der vorletzten Abhandlung beschriebene Diarylstickstoff sind charakteristische Radikale. Wir können noch den Zusatz machen, daß Radikale — ebenso wie Atome — keine elektrische Ladung besitzen. Die Ionen $O=C-\overset{H}{\overset{-}{O}}$ und $\overset{+}{N}(CH_3)_2$ sind eben wegen ihrer Ladung keine Radikale. Der Unterschied wird besonders deutlich bei NO₂. Das Radikal ist das Stickstoffdioxid. Eigens angestellte Versuche, z. T. in Gemeinschaft mit C. Reisenegger ¹⁾, haben gezeigt, daß Stickstoffdioxid weder im

¹⁾ Siehe dessen Dissertation, München 1913.

Gaszustand, noch in indifferenten Lösungsmitteln gelöst, auch nur die geringste elektrische Leitfähigkeit besitzt. Das (farblose) Ion $\bar{\text{NO}}_2$ oder $\bar{\text{ONO}}$ ist dagegen in den Lösungen der salpetrigsauren Salze enthalten.

Auch bei einem weiteren Ausbau unserer Methodik werden sich nur in besonders begünstigten Fällen freie Radikale isolieren lassen. Der Drang zur Polymerisation, begründet in dem großen Energiegehalt der Radikale, stellt sich als unüberwindliches Hindernis in den Weg. Trotzdem wird man bei zahlreichen Reaktionen, gleichwie bei denen, die zur Isolierung der bekannten Radikale geführt haben, mit ihrem vorübergehenden Auftreten zu rechnen haben. Es wird das Ziel der weiteren Forschung auf dem vorliegenden Gebiet sein, auch die Rolle nicht stabiler Radikale im Verlauf chemischer Reaktionen festzustellen. Außer der überwiegenden Zahl von chemischen Prozessen, die wir mehr und mehr ihrem Wesen nach als Additionsreaktionen erkennen, bei denen daher freie Radikale wohl nicht in Frage kommen, bilden eine Reihe wichtiger und viel untersuchter Spaltungen und Umlagerungen den Gegenstand des aufgeworfenen Problems. Die sichere Entscheidung darüber, ob bei derartigen Reaktionen die Phase der freien Radikale überschritten wird oder nicht, ist zumeist nicht leicht zu bringen. Jeder einzelne Fall erfordert besondere Methoden, die zurzeit noch fast vollständig fehlen. Vor allem ist davor zu warnen, daß von vornherein, ohne scharfen Beweis, überall intermediär auftretende Radikale angenommen werden, wo die Formulierung einer Reaktion darauf hinzuweisen scheint. Nehmen wir zwei einfache Beispiele, die pyrogene Zersetzung des Benzols zu Diphenyl und Wasserstoff, und die Synthese des Äthans aus der Einwirkung von Natrium auf Brommethan (Würtzsche Synthese), so könnte man es auf den ersten Anblick für durchaus sicher halten, daß die beiden Kohlenwasserstoffe aus der Polymerisation der primär gebildeten Radikale Phenyl und Methyl hervorgehen. Neben dieser zweifellos wahrscheinlichen Auffassung gibt es aber auch noch andre Möglichkeiten, die zum mindesten auszuschließen wären. So z. B. die, daß anfangs zwei Moleküle Benzol sich unter Addition polymerisieren zu

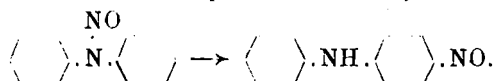


und daß dieses Dihydro-biphenyl dann erst Wasserstoff abspaltet. Für die Würtzsche Reaktion ist es sogar durchaus plausibel, daß sie über eine sehr reaktionsfähige, komplexe Natriumverbindung führt¹⁾, ebenfalls ohne Zwischenbildung des Radikals Methyl.

¹⁾ Vergl. dazu auch Acree, Am. 29, 588 [1903].

Diese beiden Beispiele sollen nur zeigen, daß man bei der Interpretation von Reaktionsvorgängen mit der Annahme von Radikalen vorsichtig verfahren muß.

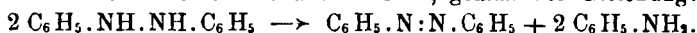
Einige wohlbekannte Isomerisationen in der aromatischen Reihe gehören auch hierher. Es sind dies die Benzidin-Umlagerung und von den mit ihr verwandten Reaktionen die Umlagerung der Diarylnitrosamine zu den *p*-Nitroso-diarylaminen:



Für beide habe ich exakt ausschließen können, daß sie auf eine Dissoziation in die Radikale $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}$ zurückzuführen sind.

Denn aus Tetraphenylhydrazin, das der Benzidin-Umlagerung gerade so wie Hydrazobenzol fähig ist, entsteht gerade dann, wenn es in die Radikale $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}$ dissoziiert ist, kein Diphenylbenzidin, und auch *p*-Nitrosodiphenylamin wird nicht gebildet, wenn die Radikale NO und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}$ zusammentreffen.

Um so befremdlicher kam es mir daher vor, daß als Resultat einer Experimentaluntersuchung von Stieglitz und Curme¹⁾, die der zweite der genannten Chemiker ausführlich fortgesetzt hat²⁾, bei einer anderen Reaktion des Hydrazobenzols intermediär ein freies Radikal auftreten sollte. Es handelt sich um die schon von A. W. v. Hofmann entdeckte Zersetzung, die Hydrazobenzol beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt erfährt. Dabei entstehen in glatter Reaktion neben einander Azobenzol und Anilin, gemäß der Gleichung:



Man hat bisher wohl allgemein diesen Vorgang derart gedeutet, daß dabei ein Mol. Hydrazobenzol Wasserstoff abspalte und daß dieser atomare und daher aktive Wasserstoff ein zweites Mol. in zwei Moleküle Anilin zerlege. Da ich vor einigen Jahren zeigen konnte³⁾, daß die katalytische Mitwirkung von Palladiumschwarz die Reaktion schon bei Zimmertemperatur vor sich gehen läßt, wobei gleichzeitig ein Teil des abgespaltenen Wasserstoffs auf dem Metall gefunden wird, so schien ein Zweifel an jener Auslegung der Reaktion so gut wie ausgeschlossen. Dies um so mehr, als ja auch die gleichartige Zersetzung des Phenylhydrazins (zu Phenylidimin, d. h. Benzol und Stickstoff, Anilin und Ammoniak) und des Hydrazins selbst (in Wasserstoff, Stickstoff und Ammoniak⁴⁾) kaum anders gedeutet werden kann.

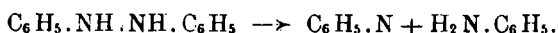
¹⁾ B. 46, 911 [1913].

²⁾ Am. 35, II, 1143 [1913].

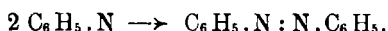
³⁾ B. 45, 492 [1912].

⁴⁾ Tanatar, Ph. Ch. 41, 37 [1902].

Stieglitz und Curme glauben indessen auf Grund umfangreicher kinetischer Versuche den Beweis erbracht zu haben, daß der Reaktionsmechanismus ein anderer sei. Bei der Selbstersetzung des Hydrazobenzols soll vorübergehend ein freies Radikal mit einwertigem Stickstoff auftreten durch eine Dissoziation, die gleichzeitig das Anilin liefert:

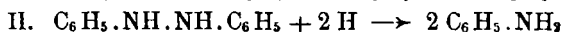
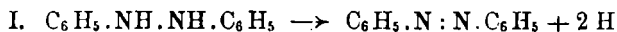


Aus dem Radikal $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}$ soll durch Polymerisation das Azobenzol hervorgehen:



Wenn ich mich nach dem Erscheinen der ersten Arbeit der beiden amerikanischen Autoren wieder experimentell mit dem strittigen Thema beschäftigt habe, so geschah es nicht allein, um die von mir vertretene Auffassung zu retten, sondern hauptsächlich auch, um den Widerspruch aufzuklären, den die Theorie von Stieglitz und Curme in das von mir in den letzten Jahren auf dem Gebiet der aromatischen Hydrazine gesammelte Material brachte. Nach den hierbei gemachten Erfahrungen war nämlich eine Radikaldissoziation bei dem nur zweifach phenylsubstituierten Hydrazin (Hydrazobenzol) ausgeschlossen.

Stieglitz und Curme haben durch Messung des zeitlichen Verlaufes der Hydrazobenzol-Zersetzung Werte erhalten, die, in die logarithmische Gleichung, wie sie für monomolekulare Reaktionen gilt, eingesetzt, zu einer brauchbaren Geschwindigkeitskonstante führten; von der Konzentration ist die Konstante unabhängig. Die Reaktion ist demnach zweifellos eine solche erster Ordnung. Nach Ansicht der Autoren ist damit der Beweis für ihre Theorie erbracht. Das, was gemessen wird, ist die monomolekulare Reaktion der Spaltung in Anilin und das Radikal $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}$; dessen Polymerisation vollzieht sich mit unmeßbar großer Geschwindigkeit. Ich kann mich nun aber durchaus nicht der Meinung von Stieglitz und Curme anschließen, daß durch diesen kinetischen Befund, in dessen Richtigkeit ich keinerlei Zweifel setze, der von mir vertretenen Auffassung der Boden entzogen sei. Es ist gar nicht einzusehen, warum für die beiden Stadien:



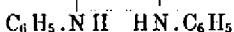
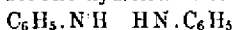
nicht die gleiche Betrachtungsweise gelten soll. Reaktion I verläuft langsam, wird also von der Messung betroffen, die Reaktion II dagegen besitzt eine so große Geschwindigkeit, daß sie bei der Messung aus dem Spiel bleibt. Daß bei einer Reaktionstemperatur von 140° kein freier Wasserstoff entsteht, daß er, atomar abgespalten, vielmehr vollständig für die Reaktion II verbraucht wird, finde ich, im Gegen-

satz zu Stieglitz, keineswegs verwunderlich. Zudem habe ich bei der erwähnten katalytischen Beeinflussung durch Palladium, durch die vorwiegend Reaktion I beschleunigt wird, bei tiefer Temperatur ja Wasserstoff erhalten. Ich komme damit zu dem Standpunkt, daß die Ergebnisse der Geschwindigkeitsmessungen ebenso gut für die eine, wie für die andere Auffassung verwertet werden können¹⁾ und darum ungeeignet sind, eine Entscheidung zu bringen.

Dagegen enthält die folgende Betrachtung die Möglichkeit einer Lösung mit Hilfe rein chemischer Mittel. Unterwirft man an Stelle des Hydrazobenzols einen nicht symmetrisch substituierten Hydrazokörper, wie Methylhydrazobenzol, Methoxyhydrazobenzol oder dergl. der Selbstzersetzung, so ergeben sich für die Stieglitz-Curmesche Theorie wesentlich geänderte, kompliziertere Verhältnisse als bisher. Bezeichnen wir der Kürze halber die beiden ungleichartigen Benzolkerne mit A und B, so kann aus dem Molekül ANH.NHB sowohl die Base ANH₂ wie BNH₂ entstehen; welche von beiden begünstigt ist, das wird von der Natur der Benzolkerne A und B abhängen, jedenfalls wird man voraussetzen müssen, daß dieser Einfluß im allgemeinen ein verschiedener ist, daß also die beiden Basen nicht in äquimolekularem Verhältnisse auftreten werden, wie dies die von mir vertretene Hydrierungstheorie verlangt. Wenn daher in mehreren Fällen bewiesen werden kann, daß unsymmetrische Hydrazobenzole die beiden Amine in einem von dem äquimolekularen abweichenden Verhältnisse produzieren, so besteht die Theorie von Stieglitz und Curme zu Recht, der Nachweis ihres stets äquimolekularen Auftretens entscheidet zugunsten der anderen.

Diese Beweisführung findet eine wichtige Stütze in der Kontrolle, die sich aus der Zusammensetzung des anderen Reaktionsproduktes, des Azokörpers, ergibt. Nach Stieglitz und Curme müssen die Basen A.NH₂ und B.NH₂ begleitet sein von den Radikalen BN und AN, aus denen durch Polymerisation die Azokörper entstehen. In welcher Weise findet nun diese Polymerisation statt? Zweifellos wird man annehmen, daß gleichzeitig und nebeneinander die Azokörper A.N:N.A, B.N:N.B und A.N:N.B sich bilden können. Nach der ent-

¹⁾ Ausgeschlossen wird durch sie eine andere Vorstellung, die man sich von dem Mechanismus der Reaktion machen könnte, daß nämlich ein Mol. Hydrazobenzol ein zweites direkt hydriert. Die Gleichung



drückt unter allen Umständen eine Reaktion zweiter Ordnung aus.

gegenstehenden Theorie ist nur der gemischte Azokörper A.N:N.B möglich. Seine Bildung aus einem Gemisch von Radikalen dürfte zum mindesten nicht begünstigt sein. Der Schluß aus dieser Überlegung ist der gleiche, wie er oben für die Amine gezogen wurde: Treten bei der Zersetzung asymmetrischer Hydrazobenzole neben dem gemischten Azokörper noch symmetrische auf, so ist damit die Radikaltheorie bewiesen, findet man dagegen ausschließlich den gemischten Azokörper, so ist sie widerlegt.

Curme hat die Gesichtspunkte, die hier zur Sprache kamen, in seiner Arbeit wenigstens zum Teil schon berücksichtigt. Er hat neben Hydrazobenzol und -toluol auch *p*-Methyl-hydrazobenzol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, in seine Untersuchung hineinbezogen und findet mittels einer analytischen Methode, von der noch die Rede sein wird, daß die beiden Basen, Anilin und Toluidin, nicht im äquimolekularen Verhältnisse auftreten, daß vielmehr Anilin zu ca. 32%, Toluidin aber zu 68% gebildet werde. Mit dem oder den Azokörpern beschäftigt sich Curme nicht, er hebt auffallenderweise auch nicht hervor, daß durch den eben erwähnten quantitativen Befund die von ihm vertretene Theorie auch auf chemischem Wege bewiesen sei.

Es wird im Folgenden dargetan werden, daß Curmes Angaben über die Ausbeute an den beiden Aminen auf einem experimentellen Irrtum beruhen; weiter hat die eingehende Bearbeitung von drei gemischten Hydrazokörpern mit aller Bestimmtheit erwiesen, daß keinerlei Anhaltspunkte aufzufinden waren, die der Hypothese von Stieglitz und Curme recht gegeben hätten, daß vielmehr alles dafür spricht, daß die Selbstzersetzung der aromatischen Hydrazoverbindungen dem von mir für wahrscheinlich erachteten Reaktionsmechanismus unterworfen ist. Die experimentellen Belege dafür haben sich aus der gründlichen Untersuchung der beiden Reaktionsprodukte, der Basen, wie des Azokörpers ergeben.

Experimenteller Teil.

Die Selbstzersetzung der Hydrazoverbindungen wurde unter den gleichen Bedingungen vorgenommen, unter denen auch Stieglitz und Curme gearbeitet haben, durch längeres Erhitzen in sorgfältig gereinigtem Alkohol im Einschlußrohr. Da die kinetische Seite der Reaktion hier außerhalb des Interesses stand, und da es sich nur um die genaue Untersuchung des Azokörpers und um das quantitative Verhältnis der beiden primären Aminbasen handelte, wurde so lange erhitzt, bis die Hauptmenge des Hydrazokörpers sicher der Umsetzung

verfallen war. Es hat sich gezeigt, daß in allen Fällen in mehr oder weniger hohem Betrage neben der Hauptreaktion, der intermolekularen Spaltung, eine Umlagerung von wahrscheinlich semidinartiger Natur einhergeht. Darauf hat, wie mir scheint, Curme nicht genügend Rücksicht genommen.

I. *p*-Methyl-hydrazobenzol, $C_6H_5.NH.NH.C_6H_4.CH_3$.

0.708 g der farblosen, völlig reinen Verbindung wurden in 20 ccm Alkohol 12 Stunden lang auf 132° erhitzt. Dann wurde der Inhalt des Rohrs im Meßkolben mit Alkohol auf 50 ccm aufgefüllt, davon entnahm man mit der Pipette bestimmte Mengen zur weiteren Verarbeitung. Zuerst wurde nach dem Vorgang von Curme noch vorhandener Hydrazokörper mit alkoholischer Jodlösung zum Azokörper oxydiert¹⁾, dann wurde mit Schwefelsäure angesäuert, und Jod und alle Azoverbindung mit Wasserdampf übergetrieben. Hierauf machte man alkalisch und trieb die Basen vollständig ab; sie wurden in Salzsäure aufgefangen. Im Destillationskolben blieben dabei immer, auch wenn unter Zugabe von Anilin oder Ammoniumcarbonat gearbeitet worden war, geringe Mengen eines harzigen, isonitrilartig riechenden Rückstandes. Die salzsauren Destillate — durchschnittlich 500 ccm — wurden in einer Krystallisierschale unter Zugabe von 20 ccm konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbad nahezu zur Trockne verdampft, dann setzte man durch starke Lauge unter Kühlung die Basen in Freiheit, schüttelte viermal mit je 5 ccm Äther aus, trocknete die Ätherlösung mit Kaliumcarbonat und fällte dann mit ätherischer Oxalsäure die Basen in Form ihrer sauren Oxalate aus. Die Oxalate wurden entweder nach scharfem Trocknen im Vakuum gewogen, oder der Basengehalt wurde sofort durch Titration mit $\frac{N}{10}$ -Kalilauge bestimmt. Dann wurde der Bromtiter des Oxalatgemisches bestimmt nach der sehr brauchbaren Methode, die Curme für diesen Zweck ausgearbeitet hat. Sie beruht darauf, daß bei 0° *p*-Toluidin in saurer Lösung genau 4 Atome Brom verbraucht, Anilin dagegen 6. Man braucht daher nur einen kleinen Überschuß von titrierter Bromlösung zuzugeben und mit Thiosulfat zurückzutitrieren, um die Bromzahl eines Gemisches von Anilin und Toluidin und damit dessen Gehalt an jeder der Basen festzustellen. Besteht das Gemisch aus äquimolekularen Mengen der beiden Basen, so muß die Bromzahl gleich 5 sein, eine über die

¹⁾ Wobei auch bei Anwendung von Anilin und Ammoniumcarbonat — zur Vermeidung von Umlagerungen durch den entstehenden Jodwasserstoff — stets dunkle Färbungen auftreten, beweisend für schon in der Reaktionslösung vorhandenes Semidin.

Fehlergrenzen der ganzen Prozedur hinausgehende Abweichung nach oben oder unten würde für ein Überwiegen von Anilin oder Toluidin sprechen. Die folgenden Versuche werden zeigen, daß die Bromzahl der untersuchten Basengemenge in der Nähe von 5 liegt, die Fehler machen nur 2—3% aus.

Der erwähnte irrtümliche Befund von Curme rührt meiner Meinung nach davon her, daß Curme das Nebenprodukt, das durch Umlagerung entsteht, nicht berücksichtigt hat. Er hat in seinen Lösungen durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -Jodlösung den Grad des Umsatzes bestimmt und hat dann einfach angenommen, daß dem gefundenen Jodverbrauch die äquivalente Basenmenge als Differenz entsprechen müsse, wobei nicht berücksichtigt wurde, daß nebenbei aus dem Hydrazokörper auch das Semidin entstanden ist. Um den Betrag des Semidins ist daher der Anfall an den Basen vermindert, und wenn Curme diese geringere Quantität der Basen mit Brom titriert, so kommt er naturgemäß zu einem Bromverbrauch, der ihn für seine Rechnung zu einer zu kleinen Bromzahl führt und damit zu dem faktisch unrichtigen Schluß, daß bei der Selbstersetzung des Methylhydrazobenzols 68% Toluidin und 32% Anilin entstünden.

Zur Erzielung exakter Resultate war es daher vor allem notwendig, vor der Titration die absolute Menge der entstandenen Basen zu kennen. Hierfür hat sich ihre Fällung mit Oxalsäure als sehr geeignetes Hilfsmittel erwiesen.

Kontrolle der benutzten Methode. 0.4127 g Anilin und 0.2966 g *p*-Toluidin wurden in 50 ccm absoluten Äthers gelöst. Von der Lösung wurden je 5 ccm mit 20 ccm Äther verdünnt und mit 10 ccm wasserfreier ätherischer Oxalsäure $\frac{1.724}{10}$ n. gefällt. Nach zweistündigem Stehen wurde vorsichtig abgesaugt und dreimal mit wenig Äther gewaschen. Das Gemisch der Oxalate wurde bei diesen Versuchen zur Konstanz getrocknet und außerdem noch mit $\frac{1}{10}$ -Lauge titriert.

1. 0.1233 g Oxalat verbrauchten 12.58 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH, entsprechend 87.2% von der berechneten Oxalatmenge. Nach dem Ansäuern wurden 32.48 ccm $\frac{1}{10}$ -Bromlösung aufgenommen, während sich 32.81 ccm berechnen.

2. 0.118 g Oxalat verbrauchten 12.1 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH = 84%. Bromverbrauch 31.0 ccm, berechnet 31.64.

Die Versuche zeigen, daß ein kleiner Teil der Oxalate im Äther gelöst bleibt, daß aber die Löslichkeit von Anilin- und Toluidinoxalat annähernd die gleiche ist; das Salz des Anilins ist um ein Geringes löslicher, daher die etwas zu niedrig gefundene Bromzahl.

Anwendung. Von der oben erhaltenen Reaktionslösung gaben 15 ccm, wie beschrieben auf die Basen verarbeitet ein Oxalatgemisch vom Titer 13.92 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH — das nur kurz im Vakuum ge-

trocknete Salz wog 0.1434 g — Bromverbrauch 34.0 ccm, für äquimolekulare Mengen Anilin und Toluidin mit der Bromzahl 5, berechnet 34.8 ccm.

Bei einem Parallelversuch wurden 0.80 g der Hydrazoverbindung in gleicher Weise umgesetzt. Je 15 ccm der auf 50 aufgefüllten Lösung lieferten ein Oxalatgemisch

	a	b	c
mit dem Alkalititer . . .	16.35	14.67	21.3 ccm $\frac{1}{10}$
Gewicht (nicht scharf getr.)	0.1652 g	0.150 g	0.2187 g
Bromverbrauch in ccm . .	39.77	35.92	52.26
	(ber. 40.85)	(ber. 36.65)	(ber. 53.25)

Unter c sind die Resultate eines dritten Ansatzes angegeben, bei dem 1.35 g Hydrazokörper 9 Stunden auf 143° erhitzt worden waren. Die Aufarbeitung war wie oben, 10 ccm wurden zur Basenbestimmung verwendet.

Der Azokörper. Nach der von mir vertretenen Theorie kann bei der Zersetzung des Methylhydrazobenzols nur der ihm entsprechende gemischte Azokörper auftreten, nicht aber daneben Azobenzol oder Azotoluol. Die besprochenen Befunde mit den Basen machen dies zwar an sich schon unwahrscheinlich, zur Sicherstellung der Verhältnisse wurde aber trotzdem dem Azokörper — Curme spricht von »den Azokörpern« — noch besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Eine Trennung von Azobenzol und Methylazobenzol ist bei der Übereinstimmung der physikalischen Eigenschaften ausgeschlossen, auch die Verbrennungsanalyse läßt geringe Mengen Azobenzol im Gemisch nicht erkennen, ebensowenig die Reduktion und Umlagerung zu Benzidin. Dagegen gibt die Untersuchung der Schmelzpunkte ein ganz einwandfreies Ergebnis. Es wurde wie folgt verfahren. Die Wasserdampfdestillate, die den Azokörper enthalten, werden mit einigen Tropfen Bisulfitlauge vom Jod befreit und die hellbraungelben Blättchen der Azoverbindung abgesaugt und getrocknet.

Der Schmelzpunkt liegt bei 69.5°, nachdem die Substanz bei 67° weich geworden ist. Wiederholt man mit diesem ersten Produkt die Wasserdampf-Destillation, so wird der Schmelzpunkt scharf bei 70°¹⁾ gefunden, geradeso wie bei einem aus Alkohol umkrystallisierten Vergleichspräparat. Das gleiche Resultat wurde bei den drei oben beschriebenen Ansätzen erhalten.

Azobenzol verändert schon in geringer Beimischung den Schmelzpunkt sehr erheblich. 0.1 g Methylazobenzol und 0.024 g Azobenzol wurden mit Dampf destilliert. Schmp. 55°, Sinterung bei 45°.

¹⁾ B. 35, 1427 [1902]. Bamberger gibt 69.5—70.5° an.

0.1 g Methyl-azobenzol und 0.01 g Azobenzol, ebenso behandelt. Schmp. 64°, Sintern bei 54°.

Das gleiche Resultat wurde mit dem bei der Reaktion erhaltenen Azokörper im Gemisch mit Azobenzol erhalten.

Eine Beimischung von Azobenzol erkennt man auch sehr deutlich an der Farbe des überdestillierten Wassers. Azobenzol ist etwas mehr in Wasser löslich; und wenn man das filtrierte Destillat von der Reaktion mit dem der azobenzolhaltigen Mischung (10%), die beide 24 Stunden lang gestanden haben, vergleicht, so bemerkt man sofort die auffallend gelbe Farbe des zweiten Destillats gegenüber der fast völligen Farblosigkeit des ersten. (Besonders deutlich beim Ausschütteln gleicher Volumen mit gleich viel Äther.)

Der bei der Reaktion gebildete Azokörper ist also frei von Azobenzol.

p-Azotoluol, das viel schwerer mit Wasserdampf übergeht und an seinem hohen Schmelzpunkt (143°) leicht erkannt werden kann, wurde unter den Produkten der Reaktion ebenfalls nicht gefunden.

II. *p*-Methoxy-*p*-methyl-hydrazobenzol, $\text{H}_3\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$.

(Unter Beteiligung von A. Reverdy und B. Heinemann.)

Azo- und Hydrazoverbindung sind noch nicht beschrieben, aber leicht nach den üblichen Methoden darstellbar.

6 g *p*-Nitroso-toluol¹⁾ und 6 g *p*-Anisidin werden in 25 ccm Alkohol unter Zugabe von 3 ccm Eisessig 30 Minuten lang am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten kommt der Azokörper als orangegelbes, krystallinisches Pulver heraus. Er wird aus Alkohol umkrystallisiert. Beim langsamen Erkalten nicht zu konzentrierter Lösungen prächtige, glänzende Prismen, die gitterförmig zusammengefügt sind. Schmp. 110—111°, nachdem, wie bei vielen Azokörpern, schon vorher bei 104° die Erweichung begonnen hat.

0.1321 g Subst.: 14.8 ccm N (17°, 718 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_2$. Ber. N 12.39. Gef. N 12.27.

Der Azokörper ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich, mit Wasserdampf ist er, wenn auch langsam, flüchtig (etwa 0.1 g mit 1 l).

Zur Reduktion der Azoverbindungen eignet sich in allen Fällen, die ich geprüft habe, Zinkstaub und Ammoniak viel besser, als Zinkstaub und Lauge; man erhält schon nach kurzem Aufkochen ganz farblose Lösungen und daraus in ausgezeichneter Ausbeute die reinen Hydrazokörper.

¹⁾ Vergl. Fußnote 3 S. 1100.

Hier werden 5 g der Azoverbindung in 30 ccm Alkohol mit 8 ccm konzentriertem wäßrigem Ammoniak und einem Überschuß an Zinkstaub einige Minuten gekocht, die entfärbte Lösung wird vom Zinkstaub abgesaugt, sofort gekühlt, und nach einigem Stehen kann man die reichliche Krystallisation der reinen Hydrazoverbindung absaugen; man wäscht mit kaltem 70-proz. Alkohol. Glitzernde, farblose Nadeln vom Schmp. 95°; von 85° an färbt sich die sinternde Substanz gelb. Die Schmelzpunkterscheinungen ändern sich nach vorsichtigem Umkrystallisieren des Körpers aus Alkohol nicht.

0.1342 g Sbst.: 0.3625 g CO₂, 0.0878 g H₂O.

C₁₄H₁₆ON₂. Ber. C 73.69, H 7.02.

Gef. » 73.67, » 7.32.

Die Verbindung färbt sich an der Luft bald gelb, sie ist, fest wie gelöst, stark lichtempfindlich. Die Autoxydation wird durch Säuren merklich beschleunigt. So löst sich die farblose Hydrazoverbindung in Eisessig mit gelber Farbe. Gibt man zu ihrer wäßrigen Suspension einige Tropfen verdünnter Salzsäure, so tritt sofort eine tief rotviolette Färbung auf (Autoxydation des durch Umlagerung entstandenen Semidins).

Selbstzersetzung. 3.85 g wurden in 30 ccm reinen, absoluten Alkohols 12½ Stunden auf 144° erhitzt. Unter diesen Bedingungen ist der Hydrazokörper so gut wie vollständig umgesetzt. Nach dem Erkalten waren 0.933 g Azokörper auskrystallisiert, das sind beinahe 50 % der überhaupt möglichen Menge. Nach dem Waschen mit Alkohol war der Schmelzpunkt der des reinen Präparats, wie er oben angegeben ist. Die Gesamtlösung wurde auf 100 ccm aufgefüllt, davon wurden 25 ccm mit Wasserdampf destilliert, das Destillat wurde in 25 ccm konzentrierter Salzsäure aufgefangen¹⁾. Mit etwa 1½ l Wasser waren 0.15 g Azoverbindung übergegangen; es wurde jetzt die Vorlage gewechselt, und die Fortsetzung der Destillation bis zur Erschöpfung lieferte noch 0.02 g davon. Außer dem gemischten Azokörper mußte hier mit dem Auftreten von *p*-Azotoluol und *p*-Azoanisol — im Sinne der gegnerischen Auffassung — gerechnet werden. Beide sind wesentlich schwerer mit Wasserdampf flüchtig als jener. Wie Versuche zeigten, schmilzt ein mit Wasserdampf destilliertes Gemisch von *p*-Methoxy-methyl-azobenzol mit 10 % Azoanisol höher als der Hauptbestandteil, nämlich bei etwa 117° nach einer über 20 Grade sich erstreckenden Sinterungsphase. Von den beiden Fraktionen der Wasserdampfdestillation zeigte keine diese Erscheinung, Azoanisol ist also nicht in nachweisbarer Menge entstan-

¹⁾ Die vorherige Anwendung von Jod verbot sich hier wegen der Empfindlichkeit *para*-ständiger Methoxylgruppen gegen Oxydationsmittel (vergl. Wieland, B. 43, 712 [1910]).

den. Vielmehr zeigten beide die Eigenschaften der fast reinen gemischten Azoverbindung, die erste größere den Schmp. 109° (Sinterung bei 102°), die kleinere (nur 55 % der Gesamtmenge) den Schmp. $103-104^{\circ}$ (Sinterung bei 97°).

Hierbei ist zu bedenken, daß zum Schluß sehr lange mit Wasserdampf destilliert wurde und dabei sehr wohl geringfügige Verunreinigungen aus den im Kolben bleibenden Schmierem mit ins Destillat gelangen konnten. Der beschriebene Versuch, der mit dem gleichen Erfolg an zwei anderen Ansätzen wiederholt wurde, läßt, wie ich glaube, keinerlei Zweifel darüber, daß die Selbstersetzung des gemischten Hydrazokörpers keine andere, als die dazu gehörige, gemischte Azoverbindung entstehen läßt.

Die Untersuchung der Basen. Die salzsauren Filtrate vom Azokörper wurden unter Zusatz von konzentrierter Salzsäure im Vakuum bei $30-40^{\circ}$ — zur Schonung der Methoxylgruppe — bis zum Volumen von einigen Kubikzentimetern eingedampft. Die Basen wurden, wie im Fall I beschrieben, in Äther gebracht. Die Ätherlösung ist braunrot gefärbt, da in ihr Oxydationsprodukte des mit Wasserdampf teilweise mit übergegangenen Semidins enthalten sind. Die Methode erfährt durch sie keine nennenswerte Störung. Die Mengenbestimmung der Basen, *p*-Toluidin und *p*-Anisidin, wurde wieder mit ätherischer Oxalsäure vorgenommen, und in dem Oxalatgemisch wurde der Anteil an Anisidin durch Methoxylbestimmung nach Zeisel ermittelt.

Die Kontrolle der Methode. 0.3040 g *p*-Toluidin und 0.4192 g *p*-Anisidin wurden in 50 ccm absolutem Äther gelöst. Davon wurden 5 ccm mit der Pipette entnommen, mit 20 ccm Äther verdünnt und mit 7.5 ccm $\frac{1.78}{10}$ n-ätherischer Oxalsäure gefällt.

Filtriert, getrocknet und gewogen 0.1149 g Oxalat = 89.3 % der Gesamtmenge.

Nach Zeisel wurden 0.0700 g AgJ erhalten, das sind 8.03 % Methoxyl, ber. 8.20 %.

Bei einer zweiten Entnahme wurde das gewogene Oxalat nur titriert.

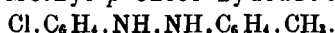
0.1200 g hatten den Titer von 11.4 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH; diesem Verbrauch sollten 0.1167 g entsprechen.

Anwendung. Die oben erhaltene Ätherlösung der Basen wurde auf 50 ccm gebracht; davon wurden jeweils 10 ccm entnommen, mit 20 ccm Äther verdünnt und mit 9 ccm $\frac{1}{5}$ -Oxalsäure gefällt. Nach einigen Stunden wurde vorsichtig abgesaugt, mit Äther gewaschen und über Nacht im Vakuum getrocknet.

0.1259 g Sbst.: 0.0794 g AgJ. — 0.1286 g Sbst.: 0.0740 g AgJ. — 0.0710 g Sbst.: 0.0431 g AgJ.

Gef. Methoxyl 8.82, 7.89, 8.01; ber. für äquimolekulare Mengen Toluidin und Anisidin 7.56%.

III. *p*-Methyl-*p*-chlor-hydrazobenzol,



(Mitbearbeitet von B. Heinemann.)

Darstellung des Azokörpers durch einstündiges Kochen von 5.2 g Nitroso-toluol und 5 g *p*-Chlor-anilin in 30 ccm Alkohol und 5 ccm Eisessig. Der Inhalt erstarrt schon in der Hitze zu einem Krystallbrei des schwer löslichen Reaktionsproduktes.

Prächtige orangegelbe, glänzende Blätter. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol umkrystallisierten und darin auch in der Siedehitze schwer löslichen Verbindung liegt bei 153° (beginnende Erweichung bei 149°).

0.1241 g Sbst.: 13.7 ccm N (20°, 713 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. N 12.14. Gef. N 12.07.

Die Substanz scheint aus Methyl-oxy-azobenzol und Chlorphosphor schon dargestellt worden zu sein¹⁾. Außer dem Schmelzpunkt (149—150°) ist namentlich die Angabe, sie sei in Alkohol leicht löslich, zu beanstanden.

Der Hydrazokörper wird genau wie der zuletzt behandelte gewonnen; er krystallisiert in glänzenden, farblosen Nadeln. Schmelzpunkt bei 124° unter schwacher Gelbfärbung; erst gegen 150° wird die Schmelze rot.

0.2221 g Sbst.: 0.1358 g AgCl.

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. Cl 15.30. Gef. Cl 15.12.

p-Methyl-*p*-chlor-hydrazobenzol ist gegen die Wirkung des Luft-sauerstoffs weit beständiger, als seine Vorläufer; auch die Selbstzer- setzung verläuft erheblich langsamer als bei diesen. Man gewinnt den Eindruck, daß die Reaktionsfähigkeit der Hydrazo-Wasserstoff- atome, die ja wohl den Gang der beiden Reaktionen bedingt, von den Substituenten der Benzolkerne in dem Sinne abhängig ist, daß negative Substitution, z. B. durch Chlor, sie verringert, positive, wie durch H, CH_3 , OCH_3 , sie dagegen steigert. So kann das von Hrn. A. Reverdy dargestellte *p*-Hydrazo-anisol (Schmp. 136°) nur unter vollständiger Abhaltung von Luft gewonnen werden.

Zum Studium der Selbstzersetzung wurden 3 g der chlorhal- tigen Hydrazoverbindung in 25 ccm Alkohol 12¹/₂ Std. auf 144° erhitzt. Auch hier geht neben der intermolekularen Spaltung eine Semidin- umlagerung her; durch eine nicht näher untersuchte Veränderung des

¹⁾ Paganini, B. 24, 365 [1891].

Semidins¹⁾, das wohl identisch ist mit *p*-Chlor-*o*-amidodiphenylamin, entsteht ein blauer Farbstoff, der aber durch seine Unlöslichkeit in verdünnter Säure leicht abzutrennen ist. In dem erkalteten, blau gefärbten Rohrinhalt findet sich fast der gesamte Azokörper, 0.846 g, ausgeschieden, reines Methyl-chlor-azobenzol vom Schmp. 152° (sintert bei 149°).

10 ccm der auf 50° aufgefüllten alkoholischen Lösungen wurden mit Wasserdampf in verdünnte Salzsäure destilliert; außer einigen Milligramm des gemischten chlorhaltigen ging kein Azokörper über. Azotoluol ist daher nicht entstanden. Ebenso wenig wurde das bei 183—184° schmelzende *p*-Dichlor-azobenzol angetroffen. Der einzige Azokörper ist, wie vorauszusehen war, *p*-Methyl-*p*-chlor-azobenzol.

Zur Isolierung der Basen wurden 20 ccm von der alkoholischen Lösung mit 5 ccm 2*n*-Salzsäure und 35 ccm Wasser versetzt;* hierauf wurde der Alkohol im Vakuum weggedampft. Von dem fast vollständig abgeschiedenen Farbstoff wurde abfiltriert, dann setzte man die Basen in Freiheit und nahm sie, wie üblich, in Äther auf. Aus der trocknen Ätherlösung wurden die Oxalate gefällt, gewogen und dann quantitativ auf Chlor untersucht. Der Chlorgehalt gab den Anteil an Chloranilin an.

Kontrolle: 0.298 g *p*-Toluidin und 0.3644 g *p*-Chloranilin in 50 ccm Äther gelöst. Davon 5 ccm mit 20 ccm Äther verdünnt und mit 10 ccm $\frac{1.5}{10}$ *n*-Oxalsäure gefällt; es fielen 0.1084 g Oxalat = 92% der Gesamtmenge.

0.0807 g des Oxalatgemisches gaben (nach Carius) 0.0271 g AgCl.

Ber. Cl 8.50. Gef. Cl 8.30.

Anwendung. Die Ätherlösung aus 20 ccm des obigen Ansatzes gab mit 25 ccm $\frac{1}{5}$ -Oxalsäure 0.44 g Oxalatgemisch von schwach bläulicher Färbung; geringe Mengen einer roten Substanz, die mitgeführt werden, bleiben im Äther gelöst. Die berechneten Werte beziehen sich auf äquimolekulare Mengen von saurem Toluidin- und Chloranilin-oxalat.

0.1274 g Sbst.: 0.0434 g AgCl.

Ber. Cl 8.54. Gef. Cl 8.40.

Titration. 0.0577 g Sbst.: 5.3 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH, ber. 5.57.

0.0613 » » 5.6 » » » 5.92.

Bei der Verarbeitung weiterer 10 ccm der alkoholischen Lösung wurden einmal 0.230, dann 0.250 g an Oxalatgemisch erhalten. Von der ersten Portion wurde noch eine Carius-Bestimmung, von der zweiten die Titration ausgeführt.

¹⁾ Das Semidin entsteht auch neben der Azoverbindung beim Aufkochen der Hydrazoverbindung mit verdünnter Salzsäure. Die Base, die ein schwer lösliches Chlorhydrat bildet, krystallisiert aus Alkohol in glänzenden Nadeln vom Schmp. 130°. Brom erzeugt in der sauren Lösung eine kirschrote Färbung.

0.0704 g Sbst.: 0.0234 g AgCl.

Ber. Cl 8.54. Gef. Cl 8.22.

Titration. 0.0607 g Sbst.: 5.76 ccm $\frac{N}{10}$ -KOH, ber. 5.86.

0.0591 » » 5.57 » » » 5.70.

Als vierte Hydrazoverbindung hat auf meine Veranlassung Hr. A. Reverdy noch den Hydrazobenzol-*p*-carbonsäureester, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOC_2H_5$, der Selbstzersetzung unterworfen. Der zugehörige Azokörper entsteht bei einstündigem Kochen einer Lösung von 5 g *p*-Amino-benzoesäureester und 3.2 g Nitroso-benzol in 25 ccm Alkohol und 5 ccm Eisessig. Beim Erkalten reichliche Krystallisation rotgelber Nadeln. Schmelzpunkt der umkrystallisierten Substanz bei 86—87°¹⁾.

Die Hydrazoverbindung wird durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak sehr leicht gewonnen; sie schmilzt in reinem Zustand bei 110°. 1.5 g davon wurden in 10 ccm Xylol im Einschlußrohr 14 Stunden lang auf 160—170° erhitzt. Da keine geeignete Methode zur Bestimmung des Basenverhältnisses gefunden wurde, beschränkte sich die Aufarbeitung auf die Untersuchung des Azokörpers. Das Xylol wurde zuerst mit Wasserdampf abgetrieben, im Rückstand wurde mit Säure, erst mit wäßriger, später mit ätherischer Salzsäure, alles Basische entfernt. Der hinterbleibende Azokörper wurde in mehreren Fraktionen aus Gasolin umkrystallisiert, die erhaltenen Krystallisationen erwiesen sich als Azobenzol-carbonsäureester, neben ihm wurden weder Azobenzol noch Azobenzol-dicarbonsäureester angetroffen.

135. Heinrich Wieland und Arno Reverdy:
Über die Dissoziation des Triphenyl-hydrazins.
 (XX. Über aromatische Hydrazine.)

(Eingegangen am 9. Juni 1915.)

[Aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Bayr. Akad. der Wissenschaft. zu München.]

Die vierfach substituierten aromatischen Hydrazine — Tetraphenylhydrazin und seine Derivate — dissoziieren teils schon in der Kälte, teils bei erhöhter Temperatur in die Radikale des halb-molekularen Diarylstickstoffs. Ersetzt man zwei symmetrisch sitzende Aryle durch Alkylgruppen, so kommt man zu der von Wieland

¹⁾ Die Azoverbindung ist auf anderem Wege von Jacobson und Steinbrenk (A. 303, 387 [1898]) dargestellt worden.