

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.

und Fressel dargestellten Gruppe ditertiärer Hydrazine¹⁾ mit dem einfachsten Vertreter, dem Dimethyl-diphenyl-hydrazin, $H_5C_6.(CH_3)_2N.N(CH_3)_2.C_6H_5$.

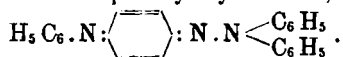
Hier ist, wenn auch erst bei ziemlich hoher Temperatur (135°) eine deutliche Dissoziation in die Radikale $H_5C_6(Alk)N$ festzustellen. Bei den Spaltungen und Umlagerungen des Hydrazobenzols treten dagegen nie intermediär Radikale auf²⁾. Es war also bisher nur bei ditertiären Hydrazinen die Entstehung von Radikalen beobachtet worden. Der Fall des Triphenylhydrazins bot ein besonderes Interesse, einmal, weil hier allen bisherigen Erfahrungen nach mit Bestimmtheit eine Dissoziation am Stickstoff zu erwarten war und dann, weil dabei zwei Möglichkeiten der Spaltung in Frage kamen, nämlich

1. Dissoziation in zwei Radikale des zweiwertigen Stickstoffs, $(C_6H_5)_2N.NH.C_6H_5 \rightarrow (C_6H_5)_2N + NH.C_6H_5$,

2. Dissoziation in Diphenylamin und das Radikal $C_6H_5.N$, das gleiche, das Stieglitz und Curme in ihrer nunmehr widerlegten Hypothese angenommen haben³⁾. Ziehen wir die Parallele zu den entsprechenden Derivaten der Kohlenstoffreihe, so ist das Triphenylhydrazin dem Pentaphenyl-äthan an die Seite zu stellen, einem Kohlenwasserstoff, der nach Tschitschibabin⁴⁾ und namentlich Schlenk und Herzenstein⁵⁾ zwar abgeschwächt, aber unverkennbar noch die Dissoziationstendenz des Hexaphenyläthans besitzt.

Kocht man die Lösung von Triphenylhydrazin in Xylol kurze Zeit, so färbt sie sich intensiv braunrot, binnen kurzem ist alles Ausgangsmaterial verändert, und wenn man jetzt die Lösung aufarbeitet, so findet man als Hauptprodukte Diphenylamin und Azobenzol. Daraus geht hervor, daß die Dissoziation im Sinne der Gleichung 2 verläuft. Hier tritt also wirklich ein Radikal mit einwertigem Stickstoff als Zwischenprodukt auf; seine momentane Polymerisation ergibt das Azobenzol.

Eine absolut sichere Stütze findet diese Auslegung des Reaktionsverlaufes in einem weiteren Produkt der spontanen Zersetzung des Triphenylhydrazins. Wir haben überraschenderweise einen Körper angetroffen, der dem einen von uns schon mehrfach begegnet ist, nämlich das Chinonanil-diphenylhydrazon,



Sein Farbsalz ist der violette Farbstoff, den schon vor langer Zeit Emil Fischer bei der Oxydation von *asymm.* Diphenylhydrazin

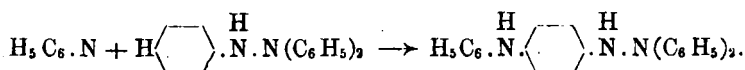
¹⁾ A. 392, 136 [1912].

²⁾ Vergl. die vorübergehende Abhandlung.

³⁾ Vergl. S. 1101. ⁴⁾ B. 40, 367 [1907].

⁵⁾ B. 43, 3542 [1910].

beobachtet hat, und der dann von Wieland und Wecker aufgeklärt¹⁾ und später auch durch Kondensation von Diphenylhydroxylamin mit Diphenylhydrazin synthetisch erhalten wurde²⁾. Für die neue Bildungsweise aus Triphenylhydrazin gibt es unserer Meinung nach nur eine Erklärung: Das Radikal Phenylstickstoff, $C_6H_5 \cdot N$, tritt mit einem intakten Molekül Triphenylhydrazin unter Addition zusammen nach der Gleichung:



Die Leukoverbindung spaltet die beiden labil sitzenden Wasserstoffatome ab und zerlegt mit ihnen vorhandenes Triphenylhydrazin in Anilin und Diphenylamin. Anilin ist in der Tat auch im Reaktionsprodukt nachgewiesen worden, vom Diphenylamin war schon die Rede.

Wir haben die Reaktion zur weiteren Bestätigung auf das vorher unbekannte *p*-Ditolyl-phenyl-hydrazin, $\left[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \right] \cdot NH \cdot N(C_6H_4 \cdot \text{CH}_3)_2$, übertragen und dabei die analogen Beobachtungen gemacht. Die Produkte waren Azobenzol, *p*-Ditolylamin und eine rotbraune, nur durch ihre Reduktionsprodukte nachgewiesene chinoide Base, das dem erwähnten Diphenyl-hydrazon entsprechende Ditolyl-hydrazon.

Über die Gewinnung der Ausgangsmaterialien seien noch einige Bemerkungen angefügt. Busch und Hobein haben das Triphenylhydrazin zuerst erhalten bei einer ihrem Wesen nach immer noch geheimnisvollen Reaktion, bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Phenyl-hydroxylamin³⁾. Ein zweites Verfahren ergab sich später, auch mit Hilfe der Grignardschen Reaktion, aus der Umsetzung von Diphenyl-nitrosamin mit Phenylmagnesiumbromid⁴⁾. Das erste Produkt, das Triphenyl-oxy-hydrazin, $(C_6H_5)_2N \cdot \overset{OH}{N} \cdot C_6H_5$, das eigentliche Ziel des Versuches, wird dabei zu Triphenylhydrazin reduziert. Auch hier lassen die Ausbeuten fast ebenso wie bei der Methode der Entdecker, zu wünschen übrig, aber bei vergleichenden Versuchen ergab sich doch, daß die neuere Methode

¹⁾ B. 43, 3260 [1910].

²⁾ Wieland und Roseeu, B. 45, 495 [1912].

³⁾ B. 40, 2099 [1907]. Über einen Versuch, die Reaktion zu erklären, siehe H. Wieland, Die Hydrazine. Stuttgart 1913, S. 61.

⁴⁾ A. Roseeu, Dissert., München 1913, S. 35, siehe die folgende Abhandlung.

der alten entschieden überlegen ist. Sie hat außerdem den Vorzug, auch Derivate des Triphenylhydrazins zugänglich zu machen, was uns nach dem Verfahren von Busch und Hobein nicht gelungen ist.

2 g Triphenylhydrazin werden in 15 ccm trocknen Xylols am Rückflußkühler 2 Stunden im Sieden gehalten; durch den Kolben passiert ein schwacher Strom von Kohlendioxyd, das durch Bicarbonatlösung gewaschen und mit Schwefelsäure getrocknet ist. Die Lösung färbt sich rasch dunkler und hat zuletzt rotbraune Farbe. Man bläst nun zuerst das Xylol mit Wasserdampf weg und treibt dann die flüchtigen Bestandteile, Azobenzol, Anilin und die Hauptmenge des Diphenylamins über. Anilin wird an der sehr intensiven Chlorkalkreaktion erkannt. Zur Abtrennung des Azobenzols werden die in Wasser unlöslichen Bestandteile des Destillats in Äther aufgenommen, die Ätherlösung wird mit Chlorcalcium getrocknet und hierauf mit ätherischer Salzsäure gefällt. Das Azobenzol bleibt in Lösung und wird nach dem Umkrystallisieren durch Schmelzpunkt und Überführung in Beuzidin scharf bestimmt. Isoliert wurden etwa 0.25 g Azobenzol. Das durch die Salzsäure ausgefällte Salz ist das Chlorhydrat des Diphenylamins; durch Schütteln mit Wasser und Äther erhält man die freie Base, die in der üblichen Weise leicht identifiziert wurde.

Da das andere Reaktionsprodukt, das braunrote Chinonanilindiphenylhydrazon unter der Dampfdestillation leidet, benutzt man eine frische verkochte Xylollösung zu seinem Nachweis. Sie wird mit Äther verdünnt und so lange mit sehr verdünnter, etwa $\frac{1}{5}$ n-Salzsäure ausgeschüttelt, als noch merkliche Mengen des prachtvoll rotviolettten Farbstoffs ihr entzogen werden. Die vereinigten Auszüge behandelt man mit frischem Äther; infolge geringer hydrolytischer Dissoziation des Farbsalzes nimmt der Äther wieder etwas von der rotbraunen Base aus der Farbstofflösung heraus. Mit Kochsalz wird der Farbstoff in prächtigen, bronzeglänzenden Flocken ausgesalzen. Aber bei der außerordentlichen Schwierigkeit, die nach den früheren Erfahrungen seine Reindarstellung bereitet¹⁾, haben wir darauf verzichtet, wir haben vielmehr die wäßrige Lösung des Chlorhydrats, wie damals, reduziert und haben die beiden Spaltstücke, Diphenylamin und *p*-Amino-diphenylamin in der ebenfalls beschriebenen Weise scharf nachgewiesen.

p-Ditolyl-phenyl-hydrazin, $C_6H_5.NH.N(C_6H_4.CH_3)_2$.

Zu einer bei möglichst tiefer Temperatur (schwaches Sieden des Äthers) sorgfältig bereiteten Lösung von 6.2 g Magnesiumspänen in

¹⁾ B. 43, 3265 [1910].

40 g Brombenzol und 200 ccm absol. Äther läßt man bei -15° eine Ätherlösung von 10 g Ditolylnitrosamin unter beständigem Schütteln langsam zutropfen; jeder Tropfen ruft eine Trübung hervor, die beim Umschütteln wieder verschwindet. Nach beendigter Reaktion ist die Lösung dunkelrotbraun; sie bleibt über Nacht im Eisraum gut verschlossen stehen. Tags darauf wird sie mit wenig fein zerstoßenem Eis unter Kühlung von außen langsam zersetzt, der Äther wird abgehoben, mit Chlorcalcium einige Stunden getrocknet und in einer Schale an der Luft zur langsamen Verdunstung gebracht. Das Hydrazin scheidet sich in schönen Krystallen aus, die mit Gasolin gewaschen und zuerst aus Alkohol, dann aus einem Gemisch gleicher Teile von Essigester und Alkohol umkrystallisiert werden. Die Rohausbeute beträgt 3–4 g. Die reine Substanz stellt lange, farblose Nadeln dar. Schmp. $142-143^{\circ}$; bei 120° beginnende Bräunung.

Der Schmelzpunkt ist der gleiche, wie der des Triphenylhydrazins; eine Mischprobe schmilzt aber schon bei 117° .

0.1580 g Sbst.: 0.4837 g CO_2 , 0.1027 g H_2O . — 0.1270 g Sbst.: 0.3875 g CO_2 , 0.0825 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2$. Ber. C 83.33, H 6.95, N 9.72.
Gef. » 83.48, 83.21, » 7.22, 7.14, » 9.40, 9.67, 9.86¹⁾.

In den Löslichkeitsverhältnissen und in den Eigenschaften ist das neue Hydrazin der Stammsubstanz sehr ähnlich. Eine einfache Unterscheidung ist durch konzentrierte Schwefelsäure möglich. Beide Substanzen lösen sich darin mit gelber Farbe. Während aber die Lösung des Triphenylhydrazins beim Erwärmen violett wird, färbt sich die der Tolylylverbindung grün.

Die Zersetzung in kochendem Xylol wurde genau wie oben ausgeführt. Es wurden Anilin, Azobenzol und Ditolylamin scharf nachgewiesen. Der ebenfalls violettrote, noch nicht beschriebene Farbstoff wurde reduktiv in *p*-Amino-diphenylamin und *p*-Ditolylamin gespalten.

¹⁾ Die Zahlenbelege für die Stickstoffbestimmungen sind mir zurzeit nicht zugänglich, da Hr. Reverdy im Felde steht. W.