

$C_{18}H_{22}N_2O$. Ber. C 76.54, H 7.85, N 10.39.
 Gef. » 76.79, 77.25. » 6.96, 7.81, » 10.00.
 Azodurool: 3.11 mg Sbst.: 9.36 mg CO_2 , 2.36 mg H_2O .
 $C_{20}H_{26}N_2$. Ber. C 81.59, H 8.8.
 Gef. » 82.10, » 8.49.

Die Konstitution des Azoxykörpers auch durch Reduktion und Zerlegung in die beiden Amine nachzuweisen, ist nicht gelungen, da die Reduktion anscheinend stets unter Umlagerung in das entsprechende Benzidin verläuft und zu eingehender Untersuchung die Mengen zu gering waren.

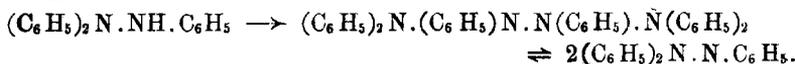
6. Stefan Goldschmidt:

Über zweiwertigen Stickstoff: Das Triphenyl-hydrazyl. (II. Mitteilung über Amin-Oxydation.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 17. November 1919.)

Überlegungen, auf die ich im Folgenden zurückkommen werde, führten mich zu der Frage, ob das Triphenyl-hydrazin, $(C_6H_5)_2N.NH.C_6H_5$, das man am zweckmäßigsten nach Wieland aus Nitrosodiphenylamin und Phenylmagnesiumbromid darstellt¹⁾, überhaupt noch oxydationsfähig ist und welcher Art die Oxydationsprodukte sein würden. Die Analogie der Diphenylamin-Oxydation, die Tetraphenylhydrazin liefert, läßt ein Derivat der noch unbekanntem Tetrazane, das Hexaphenyl-tetrazan erwarten, das natürlich farblos sein muß. Ein Auftreten einer Färbung wäre dann nur durch eine Dissoziation des Hexaphenyl-tetrazans in ein Derivat des zweiwertigen Stickstoffs erklärbar, dem der Name Triphenyl-hydrazyl²⁾ beizulegen wäre:



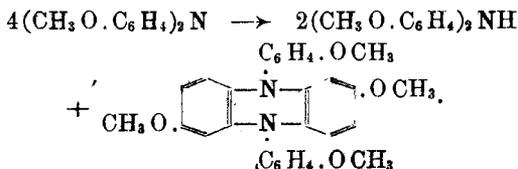
In der Tat, oxydiert man eine ätherische Lösung von Triphenylhydrazin, so erzeugen die ersten Spuren einfallenden Bleidioxyds eine tiefblaue Färbung, die aber rasch grün wird. Auch diese grüne Farbe bleibt nur kurz bestehen und macht einer intensiv rotbraunen Färbung Platz, die sich dann nicht mehr verändert. Schon die außerordentliche Labilität des primären blauen Oxydationsproduktes weist darauf

¹⁾ B. 48, 1121 [1915].

²⁾ Trotzdem die dem Methyl analoge Benennung bei den Hydrazinen als Hydrazyl nicht gebräuchlich ist, ist es zweckmäßig, im Interesse einer geeigneten Nomenklatur auch für Homologe diesen Namen einzuführen.

hin, daß der Reaktionsverlauf den oben angedeuteten Weg zum zweiwertigen Stickstoff eingeschlagen habe.

Die Kenntnis aromatischer Derivate des zweiwertigen Stickstoffs verdanken wir den schönen Untersuchungen Wielands. Das Tetraphenyl-hydrazin zeigt bei gewöhnlicher Temperatur noch keinerlei Neigung, in Lösung in das Radikal des Diphenylstickstoffs zu dissoziieren, trotzdem auch hier schon die Anzeichen für eine starke Lockerung der N.N-Bindung vorhanden sind¹⁾. Überlegungen und Untersuchungen ähnlicher Art, wie sie Schlenk zu der Synthese des Tri-biphenyl-methyls²⁾ geführt haben, ergeben bei den Tetraaryl-hydrazinen eine starke Erhöhung der Dissoziationstendenz mit der Einführung positiver Gruppen³⁾. Wieland kommt so zum Tetraanisyl-hydrazin⁴⁾, das bei Zimmertemperatur schon merklich dissoziiert ist und schließlich zum Tetra-*p*-dimethylamino-tetraphenylhydrazin⁵⁾, das in Benzol zu 10%, in Nitro-benzol zu 21% dissoziiert ist. Die Eigenschaften, die nach Wieland für die Derivate des zweiwertigen Stickstoffs charakteristisch erscheinen, sind folgende: Im Gegensatz zu den Triaryl-methylen sind die Diarylstickstoffe nicht luft-, d. h. sauerstoff-empfindlich. Mit Stickoxyd vereinigen sie sich zu beständigen Nitrosoverbindungen, so ergibt z. B. der Dianisylstickstoff Nitroso-dianisylamin; mit Triphenyl-methyl treten sie zu Verbindungen zusammen, die sich aus einem Molekül Triphenyl-methyl und einem Molekül Diarylstickstoff zusammensetzen und Zeichen einer Dissoziation erst bei sehr hohen Temperaturen aufweisen; so ergibt der Dianisylstickstoff die Verbindung $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Die Verbindungen des zweiwertigen Stickstoffs sind in Lösung ziemlich unbeständig und zerfallen, indem die eine Hälfte des Moleküls zum Amin reduziert, die andere Hälfte dehydriert wird. Das Tetraanisylhydrazin wird so zum Dianisylamin und Dianisyl-dihydroanisazin:



Die Untersuchung des blauen Oxydationsproduktes des Triphenylhydrazins, des Triphenyl-hydrazyls, hat in allen Punkten seine Zugehörigkeit zu den Derivaten des zweiwertigen Stickstoffs ergeben und damit zugleich auch eine volle Bestätigung der Wielandschen

¹⁾ A. 381, 200; 392, 156.

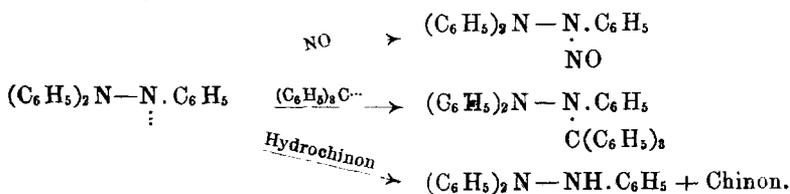
²⁾ A. 372, 1.

³⁾ B. 45, 2600 [1912].

⁴⁾ l. c. 2600.

⁵⁾ B. 48, 1078 [1915].

Untersuchungen erbracht. Zunächst ergab sich, daß ein Herabsetzen der Oxydationstemperatur die Beständigkeit des Triphenylhydrazyls sehr erhöht; bei einer Temperatur von -55° bis -60° läßt sich die Oxydation in 3—4 Stunden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß durchführen. Die so erhaltenen Lösungen gestatten in befriedigender Weise, die Eigenschaften des Oxydationsproduktes festzulegen. Sie sind unempfindlich gegen Sauerstoff. Leitet man bei -80° in die schwach grünlich-blaue Lösung Stickoxyd ein, so wird die Lösung entfärbt; das Reaktionsprodukt ist das bereits von Busch isolierte Nitroso-triphenylhydrazin¹⁾. Zu seiner Darstellung ist es nicht notwendig, die Oxydation zuerst bis zu Ende zu führen. Man kann das Triphenyl-hydrazyl im Augenblick seines Entstehens mit Stickoxyd vereinigen, indem man in eine auf -15° bis -20° gekühlte ätherische Triphenyl-hydrazin-Lösung, die mit Bleidioxyd versetzt ist, unter Rühren und peinlichstem Sauerstoff-Ausschluß Stickoxyd einleitet. Der Vorgang ist dann in etwa 1 Stunde beendet. Das Triphenyl-hydrazin vereinigt sich auch mit Triphenylmethyl. Läßt man in eine überschüssige Triphenyl-methyl-Lösung eine Lösung des Hydrazyls einfließen, so wird die grüne Lösung im Verlauf einiger Sekunden hellgelb. Die präparative Darstellung des Reaktionsproduktes scheidet daran, daß bei Aufarbeitung größerer Mengen wegen des geringen Dissoziationsgrades des Triphenyl-methyls die Vereinigung zu lange Zeit erfordert, so daß bereits ein erheblicher Teil des Triphenyl-hydrazyls sich nur noch in Form seiner Zersetzungsprodukte vorfindet, die die Krystallisation beeinträchtigen²⁾. Wie nahe das Oxydationsprodukt dem Triphenyl-hydrazin steht, ergibt sich aus seiner Reaktion mit Hydrochinon. Es läßt sich damit quantitativ zum Triphenylhydrazin zurückführen; das Hydrochinon wird zum Chinon dehydriert:



Wenn die blauen Oxydationslösungen ihre Farbe dem Dissoziationsmechanismus Hexaphenyl-tetrazan \rightarrow Triphenyl-hydrazyl verdanken, so muß sich beim Verdünnen einer solchen Lösung die Un-

¹⁾ B. 40, 2099 [1907].

²⁾ Das geeignete Diaryl-methyl ist wohl das Tri-biphenyl-methyl; der Versuch wird damit wiederholt.

gültigkeit des Beerschen Gesetzes erweisen, da ja dann die Zahl der farbigen Moleküle sich mit der Konzentration der Lösung ändert¹⁾. Füllt man gleiche Schichtdicken einer Triphenyl-hydrazyl-Lösung in zwei Reagensgläser und beleuchtet diese von unten, so sind beide gleich stark gefärbt. Verdünnt man jetzt die eine Lösung mit weiterem Lösungsmittel, so zeigt diese eine starke Zunahme der Farbenintensität (Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes). Für Temperaturkonstanz durch Bintauchen in Äther-Kohlensäure-Gemisch in einem Dewar-Gefäß hat man Sorge zu tragen. Der Dissoziationsgrad ist auch abhängig von Temperatur und Lösungsmittel. Eine bei -80° schwach grünlichblaue Lösung wird beim Erwärmen unter der Wasserleitung tiefblau; verdünnt man ein Quantum einer ätherischen Lösung einmal mit der gleichen Menge Äther, ein zweites Mal mit der gleichen Menge Chloroform, so ist die Chloroform-Lösung um ein Vielfaches intensiver gefärbt.

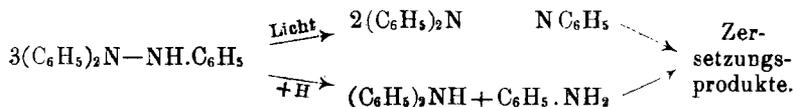
Trotzdem die Lösungen des Triphenyl-hydrazyls seine Eigenschaften in befriedigender Weise zu studieren gestatten, war die Aufgabe reizvoll, das Triphenyl-hydrazyl oder sein Dimolekulares in Substanz darzustellen. Dies gelingt, indem man die Oxydation in Methyläther vornimmt und den Methyläther dann im Vakuum bei -70° einengt. Man erhält so das Reaktionsprodukt in Form einer im ersten Augenblicke des Abfiltrierens bei -80° farblosen, zersetzlichen, krystallinen Masse, die sich beim Erwärmen sofort grün färbt; die Farbe geht beim Abkühlen wieder zurück, ohne aber völlig zu verschwinden. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es sich unter Braunfärbung im Verlaufe eines Tages völlig, bei -80° im Äther-Kohlensäure-Gemisch ist es tagelang unverändert beständig. In Lösungsmitteln löst es sich mit der intensiv blauen Farbe des Triphenyl-hydrazyls; die Lösungen zeigen die vorher schon erwähnte Unbeständigkeit. Diese experimentellen Daten beweisen, daß das feste Oxydationsprodukt des Triphenyl-hydrazins Hexaphenyl-tetrazan ist, und daß die blaue Farbe seiner Lösungen dessen Dissoziation in Triphenyl-hydrazyl entspricht. Zur genauen Charakterisierung dieser neuen Gruppe von Derivaten des zweiwertigen Stickstoffs²⁾ gehört vor allem noch die Festlegung des Gleichgewichtszustandes in einem oder mehreren Lösungsmitteln an Hand der Molekulargewichtsbe-

¹⁾ Piccard, A. 381, 347.

²⁾ Eine chinoide Formulierung des tiefgefärbten Triphenyl-hydrazyls würde zu 3-wertigem Kohlenstoff führen; damit stimmen die Eigenschaften nicht überein; zugleich verliert auch die chinoide Formulierung des Triphenylmethyls, die bisweilen noch diskutiert wird, jeden Grad von Wahrscheinlichkeit.

stimmung, die leider aus äußeren Gründen (Beschaffung geeigneter Apparatur) zunächst noch verschoben werden mußte. Rein qualitativ kann man schon sagen, daß bei gewöhnlicher Temperatur Triphenylhydrazyl-Lösungen, besonders solche in Chloroform, weitgehend dissoziiert sind. Äther-Lösungen sind schwächer dissoziiert, bei -80° jedenfalls nur zu einem kleinen Betrage.

Einen Beweis für die Formulierung des Triphenylhydrazyls bildet auch seine Entstehungsweise im Licht. Belichtet man eine ätherische Triphenylhydrazin-Lösung auch nur im diffusen Tageslicht, so färbt sich die Lösung im Verlauf einiger Minuten blau mit einer Farbe, die den Lösungen des Triphenylhydrazyls eigen ist. Bereits nach kurzer Zeit wird der Ton mißfarbig und schließlich bräunlich; setzt man die Belichtung lange Zeit fort, so kann man aus der Lösung schließlich nur die Zersetzungsprodukte des Radikals isolieren. Der Vorgang ist wohl so zu deuten, daß das Triphenylhydrazin im Lichte unter Bildung des Radikals Wasserstoff abdissoziiert, der aber natürlich nie frei auftritt, sondern zur Zerlegung des Triphenylhydrazyls verbraucht wird, das man teilweise als Diphenylamin in den Reaktionsprodukten findet.



Eine Analogie dieses Vorgangs ist die Entstehung von Triarylmethylen aus Triarylchlormethanen durch Licht, z. B. des Phenyl-dibiphenylmethyls aus dem entsprechenden Chlormethan und Methan¹⁾.

Wenn man den Reaktionsverlauf der Triphenylhydrazin-Oxydation betrachtet, so ergibt sich sofort die Fragestellung, ob unsere Vorstellungen auch die Bildung eines so weitgehend in das Triphenylhydrazyl dissoziierten Produktes voraussehen lassen. Das Tetraphenylhydrazin zeigt unverkennbar eine starke Schwächung der N.N-Bindung, was nach unseren üblichen Vorstellungen bedeutet, daß der Affinitätsbetrag, den zwei Phenylgruppen für die dritte Valenz des Stickstoffatoms übrig lassen, nur noch ein sehr kleiner ist. Die Gruppe $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}$ verbraucht also zu ihrer Verkettung nur einen kleinen Valenzbetrag. Infolgedessen muß der Valenzbetrag, der dem Wasserstoffatom des Triphenylhydrazins zur Verfügung steht, ein besonders großer sein, das Wasserstoffatom müßte besonders fest haften; und wenn wir Haftfestigkeit und Reaktionsträgheit identisch setzen, so

¹⁾ Schlenk und Herzenstein, B. 43, 1302 [1910].

könnte es niemals den hohen Grad von Beweglichkeit erreichen, für den Oxydationsfähigkeit und Lichtreaktion sprechen. Vor allem müßte aber eine Verbindung, die durch Aboxydation des Wasserstoffs entsteht, eine besondere Neigung für Haftfestigkeit zwischen den beiden fraglichen Stickstoffatomen verraten. Gerade das Umgekehrte hat das Experiment ergeben und damit bewiesen, daß unsere gebräuchlichen Valenz-Vorstellungen¹⁾ den hier waltenden Verhältnissen nicht gerecht zu werden vermögen.

Zu einer etwas anderen Auffassung, aus der die Beweglichkeit des Triphenyl-hydrazin-Wasserstoffs eher verständlich wird, gelangt man, wenn man das Triphenyl-hydrazin als substituiertes Diphenylamin sich vorstellt, in dem die eine Phenylgruppe durch den Rest $(C_6H_5)_2N$ ersetzt ist. Die Beweglichkeit der Wasserstoffatome wächst vom Anilin zum Diphenylamin. Sie wird erhöht durch Einführung von positiven Gruppen in das Diphenylamin-Molekül, wie beim Dianisylamin und Di-*p*-dimethylamino-diphenylamin. Diese erhöhte Beweglichkeit zeigt besonders auch das Hydrazobenzol, welches ja eben auch ein Diphenylamin darstellt, dessen eine Phenylgruppe durch den Rest $C_6H_5.NH$ vertreten ist. Ihm schließt sich dann als phenylsubstituiertes Derivat das Triphenyl-hydrazin an. Wie Hydrazobenzol durch Säuren leicht zum Benzidin umgelagert wird, so ergibt das Triphenyl-hydrazin unter gleichen Bedingungen *N*-Phenyl-benzidin, $C_6H_5.NH.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$ ²⁾. Wie Hydrazobenzol beim Erhitzen unter Bildung von Azobenzol seine Wasserstoffatome leicht verliert, so gibt auch das Triphenyl-hydrazin durch Oxydationsmittel und im Licht das bewegliche Wasserstoffatom leicht ab. Die Dissoziationsfähigkeit des entstehenden Hexaphenyl-tetrazans wird dann verständlich durch die geringe Neigung des Stickstoffs zur Bildung längerer Ketten, denen er stets auszuweichen sucht. Dies zeigt die große Zerfallstendenz, die das von Dimroth³⁾ entdeckte Phenyl triazen besitzt, dies zeigt die Unbeständigkeit des Thieleschen Triazan-dicarbon-säure-amidin-nitrils⁴⁾ und auch die Fähigkeit zur Stickstoff-Abspaltung, die bei manchen der von Wieland⁵⁾ untersuchten Tetrazene vorhanden ist. Das Hexaphenyl-tetrazan gliedert sich dann auch ein in die

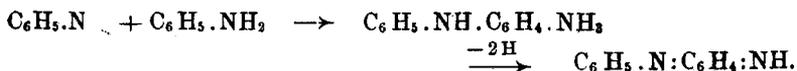
¹⁾ Zusammenstellung bei Schmidlin, Das Triphenyl-methyl, S. 217 ff., siehe auch Skraup, A. 419, 41 ff.

²⁾ Busch und Hobein, B. 40, 2099 [1907]. Die Konstitution des Phenyl-benzidins wird auch durch seine Oxydation zum Phenyl-diphenochinon-ditimid bewiesen, s. Versuche, S. 61.

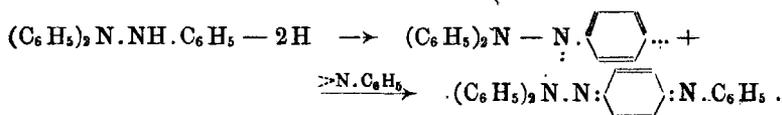
³⁾ B. 40, 2376 [1907]. ⁴⁾ Thiele und Osborne, A. 305, 80

⁵⁾ B. 41, 3506 [1908]; A. 392, 135.

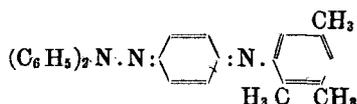
des Phenyl-chinondiimids würde also nicht mehr in einer einfachen Polymerisation des Radikals $C_6H_5.N\dot{<}$ zu suchen sein, er würde in einer Kondensation zum Amino-diphenylamin und sekundären Oxydation zur chinoiden Stufe bestehen:



Dieser aus früher besprochenen Gründen wenig wahrscheinliche Gang der Reaktion machte auch für die Entstehung des violetten Farbstoffs einen anderen Verlauf notwendig. In der Tat, oxydiert man ein Gemisch von Anilin und Triphenyl-hydrazin mit Bleisuperoxyd in ätherischer Essigsäure, so erhält man in recht guter Ausbeute das Chinon-anil-diphenylhydrazon. Da hierbei sicherlich, wegen der leichten Oxydierbarkeit des Triphenyl-hydrazins, die Stufe des Triphenyl-hydrazyls durchlaufen wird, so muß man wohl annehmen, daß das Triphenyl-hydrazin zum um ein H-Atom ärmeren Torso oxydiert wird, der sich mit dem gleichzeitig entstehenden Radikal $C_6H_5.N\dot{<}$ zum Farbstoff zusammenlagert:



Eine Stütze findet diese Auffassung darin, daß die Oxydation von Cumidin und Triphenyl-hydrazin zum homologen Farbstoff der Konstitution



führt; die Konstitution wurde jeweils scharf durch Reduktion zu Diphenylamin und dem entsprechenden Amino-diphenylamin erwiesen

Nahezu die gleichen Produkte, die Wieland bei Zersetzung des Triphenyl-hydrazins in Xylol fand, ergeben sich auch, wenn man Lösungen des Triphenyl-hydrazyls sich selbst überläßt. Man findet Diphenylamin, Chinon-anil-diphenylhydrazon, aber kein Azobenzol und kein Anilin. Wenn die Selbstzersetzung nach dem gleichen Schema verläuft, das Wieland für die Zersetzung solcher Radikale aufgestellt hat¹⁾ so finden wir den reduzierten Teil des Moleküls zur einen Hälfte als Diphenylamin wieder, der oxydierte Teil müßte sich dann als $(C_6H_5)_2N.N.C_6H_4\dots$ oder ein davon abge-

¹⁾ A 381, 202.

ratur erfahren, nicht gleich groß sein brauchen. So wird besonders der Vorgang II. des Zerfalls an der N.N-Bindung bei der hohen Temperatur eine sehr erhebliche Rolle spielen, ja vielleicht gegenüber dem oben angenommenen Verlauf in der Kälte vorwiegen. Natürlich werden diese Annahmen noch experimentell zu prüfen sein.

Der hier angedeutete Reaktionsverlauf beweist aufs neue die schon oben erwähnte Analogie des Triphenyl-hydrazins zum Hydrazobenzol. Ebenso wie bei Hydrazobenzol der Zerfall in Anilin und Azobenzol nach Wieland¹⁾ in einer Wasserstoff-Abgabe, die beim Behandeln von Hydrazobenzol mit Palladiumschwarz²⁾ sogar nachgewiesen wurde, besteht und nicht der von Stieglitz und Curme³⁾ geäußerten Ansicht entsprechend über den Zerfall des Moleküls an der N.N-Bindung und Bildung des Radikals $C_6H_5.N\cdot$ führen kann, so gibt auch das Triphenyl-hydrazin primär seinen beweglichen Wasserstoff ab und liefert dabei das hier faßbare Triphenyl-hydrazyl.

Die Entdeckung des Triphenyl-hydrazyls reizt dazu, sein Kohlenstoff-Analoges, das Pentaphenyl-äthan, einer erneuten Betrachtung zu unterziehen. Schlenk⁴⁾ hat die Zersetzung des Pentaphenyl-äthans in hochsiedenden Solvenzien untersucht; die Spaltstücke waren bei Gegenwart von Sauerstoff Triphenyl-methyl bzw. dessen Peroxyd und Tetraphenyl-äthylen, bei Ausschluß von Sauerstoff Triphenyl-methyl und Tetraphenyl-äthan. Der Primärzerfall wäre in einer Spaltung in Triphenyl-methyl und Diphenyl-methyl zu suchen. Das zweite Spaltstück liefert bei Ausschluß von Sauerstoff sein Polymerisationsprodukt, Tetraphenyl-äthan, bei Gegenwart von Sauerstoff wird Diphenyl-methyl in statu nascendi zum Diphenyl-methylen⁵⁾ oxydiert und gibt dann dessen Polymerisationsprodukt Tetraphenyl-äthylen. Diese recht gezwungene Erklärung des Reaktionsverlaufes erfährt sofort eine Klärung, wenn wir beim Pentaphenyl-äthan den Primärvorgang dem des Triphenyl-hydrazins analog setzen. Zuerst erfolgt eine Abspaltung des Äthan-Wasserstoffs, das entstehende Pentaphenyl-äthyl zerfällt aber bei der hohen Temperatur sofort in Triphenyl-methyl und Diphenyl-methylen; bei Gegenwart von Sauerstoff wird der abgespaltene Wasserstoff zu Wasser verbrannt; bei Ausschluß von Sauerstoff wird das gebildete Tetraphenyl-äthylen

¹⁾ B. 48, 1098 [1915], ²⁾ B. 45, 492 [1912].

³⁾ B. 46, 911 [1913]. Gegen die Stieglitzsche Auffassung spricht vor allem auch, daß ein derartiger Reaktionsverlauf beim Hydrazobenzol die Bildung von Phenyl-chinondiimid sehr wahrscheinlich gemacht hätte.

⁴⁾ Schlenk und Herzenstein, B. 43, 3542 [1910]. ⁵⁾ l. c. S. 3543.

dioxyd $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stde. absitzen und filtriert durch die Filtriervorrichtung a der Figur auf S 54 nach Entfernung des Rührwerkes unter Durchleiten eines schwachen Stickstoffstromes. (Zur Prüfung der Reaktionen und Darstellung des Nitroso-triphenylhydrazins wurde die in analoger Weise mit Äthyläther bereitete Lösung verwendet.) Die Filtriervorrichtung wird dann durch eine Capillare ersetzt und der Methyläther im Vakuum bei -60° bis -70° abgedampft. Zur rascheren Entfernung und zur Wiedergewinnung des Methyläthers verwendet man die Vorrichtung b der Figur, die gestattet, den Methyläther unter Durchleiten durch Schwefelsäure, die mit Eis gekühlt ist, zu kondensieren, ohne daß durch etwa eintretende Luft ein Zurücksteigen der Schwefelsäure zu befürchten wäre.

Beim Eindampfen scheidet sich das Hexaphenyl-tetrazan in Form grünlich-weißer krystalliner Krusten an den Gefäßwänden ab. Nachdem die Flüssigkeit etwa auf $\frac{1}{4}$ eingedampft ist, unterbricht man und löst die Krusten mit einem Glasstabe heraus. Zur Analyse filtriert man unter Feuchtigkeitsausschluß bei -80° , sonst schnell auf einer vorgekühlten Nutsche. Die Krystalle werden schnell in ein auf -80° gekühltes Wägglas gebracht, in dem sie bei dieser Temperatur mehrere Tage aufbewahrt werden können. Im ersten Augenblick nahezu weiß, werden sie bereits auf dem Filter grünlich; die Farbe nimmt beim Erwärmen zu und geht beim Abkühlen auf -80° wieder zurück. Bei gewöhnlicher Temperatur beginnen sie nach kurzer Zeit, mattbraun zu werden; im Verlauf von 24 Stunden sind sie zu einem völlig zersetzten braunen Pulver geworden, das sich in Lösungsmitteln rotbraun löst. Sie sind schwer löslich in gekühltem Äther, Gasolin, nahezu unlöslich in Alkohol, leichter in Toluol und Chloroform; sie lösen sich in allen Lösungsmitteln sehr langsam mit der intensiv blauen Farbe des Triphenyl-hydrazyls; bei Zimmertemperatur wird die Farbe rasch grün und geht im Verlauf von ca. $\frac{1}{4}$ Stunde in rotbraun über; diese Farbe bleibt bestehen. Eine Lösung in Äther, mit Chloroform verdünnt, zeigt starke Zunahme der blauen Farbe (Zunahme der Dissoziation). Eine Lösung in Aceton verändert nach kurzer Zeit ihren Ton etwas, der nun aber beständiger ist, als der anderer Lösungen. Zur Analyse wurde die hellgrüne Substanz $\frac{3}{4}$ Stunde über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet und dann verbrannt. Ein Versuch zeigt, daß nur ein sehr geringer Teil zersetzt sein konnte.

0.1319 g Sbst.: 12.33 ccm N (22° , 748 mm).

($C_{18}H_{15}N_2$)₂. Ber. N 10.81. Gef. N 10.65.

Bestimmung mit Hydrochinon: Lösungen des Triphenyl-hydrazyls, in Hydrochinon eingetragen, verlieren ihre blaue Farbe; sie werden hellgelb, und die Flüssigkeit riecht nach Chinon. Beim

Verdampfen hinterbleibt reines Triphenyl-hydrazin, das nach zweimaligem Krystallisieren aus Chloroform-Alkohol den Schmp. 142° aufwies. Man erhielt so aus einer Lösung, die 2 g Triphenyl-hydrazyl enthielt, 1,6 g Triphenyl-hydrazin. Zur Analyse wurde eine gewogene Menge Hexaphenyl-tetrazan in ein Toluol-Äther-Gemisch 1:5 gespült, das auf —30° bis —40° vorgekühlt war und etwa das Doppelte der berechneten Menge Hydrochinon enthielt. Nach einigem Umschütteln ist alles in Lösung gegangen; dann trägt man in angesäuerte Jodkalium-Lösung ein, gibt nach der Vorschrift von Willstätter¹⁾ Thiosulfat zu und titriert den Überschuß mit $\frac{n}{10}$ -Jodlösung; 1 Mol. Triphenyl-hydrazyl entspricht $\frac{1}{2}$ Mol. Chinon.

Es verbr. 0.2097 g Sbst. 7.26 ccm $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat, ber. 8.12 ccm.
 0.2293 » » 8.34 » » 8.60 »

Die Substanz war zum geringen Teil zersetzt, daher erklärt sich der etwas zu niedrige Wert.

N-Nitroso-triphenylhydrazin²⁾.

I. Durch Einleiten von Stickoxyd in die Lösung des Triphenyl-hydrazyls; Eine ätherische Lösung des Triphenyl-hydrazyls wird wie oben hergestellt und filtriert. Nachdem alle Luft sorgfältig durch Stickstoff verdrängt ist, leitet man in die Lösung bei —80° Stickoxyd in der Dauer von etwa 10 Minuten ein. Die Lösung ist hell gelbgrün geworden, die Farbe vertieft sich beim Erwärmen nicht mehr. Man verdrängt das Stickoxyd allmählich durch Stickstoff und läßt die Flüssigkeit sich dabei erwärmen. Dann destilliert man den Äther im Vakuum in eine auf —80° gekühlte Vorlage ab, indem man durch die Capillare einen trocknen Stickstoffstrom schiebt. Aus der auf ein kleines Volumen gebrachten Ätherlösung haben sich derbe, prismatische Krystalle abgeschieden, die man durch Erwärmen auf dem Wasserbade wieder in Lösung bringt. Die Lösung wird mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt und in eine Krystallisierschale filtriert. Man verdampft im Exsiccator über Schwefelsäure bis zur Krystallausscheidung, saugt ab und wäscht mit Petroläther. Zur Reinigung wird in siedendem Äther gelöst und das Verfahren wiederholt. Ausbeute: 1.2 g Nitrosoverbindung aus 3 g Triphenyl-hydrazin. Die Mutterlaugen liefern beim Verarbeiten noch 0.6 g Ausbeute. Zum Beweise, daß der Nitrosokörper frei von Triphenyl-hydrazin ist, dient, daß seine ätherische Lösung sich, mit Bleidioxyd geschüttelt, nicht mehr grün färben darf. Schmp. 115°. Gelbe, prismatische Krystalle, teilweise zu konzentrischen Aggregaten vereinigt; sie sind in reinem

¹⁾ B. 42, 2165 [1909].

²⁾ B. 40, 2101 [1907].

Zustände goldgelb, nicht, wie von Busch beschrieben, braun. Sie schmelzen unter Stickoxyd-Entwicklung, die abgespaltene Menge Stickoxyd beträgt aber stets weniger als ein Mol.; quantitative Versuche ergaben, daß in siedendem Toluol nur etwa $\frac{1}{2}$ der berechneten Menge abgespalten wird.

0.1855 g Sbst.: 0.5051 g CO_2 , 0.0863 g H_2O . — 0.1225 g Sbst.: 15.25 ccm N (17° , 745 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$. Ber. C 74.70, H 5.23, N 14.54.

Gef. » 74.26, » 5.20, » 14.32.

II. Darstellung unter gleichzeitiger Oxydation unter Einleiten von Stickoxyd: 3 g Triphenyl-hydrazin werden in Äther gelöst, auf -20° abgekühlt und die Luft durch reinen Stickstoff verdrängt; man lüftet jetzt rasch den Stopfen, bringt 60 g Bleidioxyd zu und rührt, wie oben beschrieben, nur unter gleichzeitigem Einleiten von Stickoxyd und Stickstoff 1— $1\frac{1}{2}$ Stdn. Notwendige Bedingung für das Gelingen ist peinlicher Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit, da Bleidioxyd mit Stickoxyd reagiert. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung filtriert und wie oben weiterbehandelt. Ausbeute 2.8 g Nitrosokörper.

Triphenyl-hydrazyl und Triphenyl-methyl.

Bringt man eine Lösung des Triphenyl-hydrazyls mit Triphenyl-methyl in Benzol zusammen, so dauert die Entfärbung und Umsetzung ziemlich lange, und man erhält beim Abdunsten des Äthers nur braune, unerfreuliche Schmierer, die durch Zeretzungsprodukte des Triphenyl-hydrazyls verunreinigt sind. Läßt man dagegen zu einer warmen, überschüssigen Triphenyl-methyl-Lösung im Reagensglas langsam Triphenyl-hydrazyl-Lösung zufließen, so tritt nach kurzer Zeit Entfärbung bis zur gelben Triphenyl-methyl-Farbe ein (Bildung der Doppelverbindung).

Selbstzersetzung des Triphenyl-hydrazyls.

Eine Triphenyl-hydrazyl-Lösung, z. B. die bei der Darstellung der festen Substanz restierende Mutterlange, etwa 2 g enthaltend, wurde mit Methyläther verdünnt. Die Flüssigkeit erwärmt sich allmählich, dabei geht die anfangs tiefblaue Farbe der Lösung durch grün schließlich in rotbraun über, was je nach der Temperatur $\frac{1}{2}$ —1 Stunde beansprucht. Jetzt destilliert man den Äther ab und destilliert den Rückstand mit Wasserdampf; dabei geht ein gelbliches, allmählich erstarrendes Oel über. Die gelblichen Krystalle und die wäßrige Lösung, die mit verdünnter Salzsäure angesäuert war, wurden wiederholt ausgeäthert. Die hellgelbe Ätherlösung wurde getrocknet und

mit ätherischer Salzsäure gefällt. Der Niederschlag bestand aus reinem Diphenylamin-Chlorhydrat (0.4 g) und enthielt kein Anilin; zur Charakterisierung wurde er mit Natriumnitrit in das Diphenylnitrosamin vom Schmp. 66.5—67° übergeführt. Die ätherischen Mutterlaugen gaben beim Eindunsten weitere geringe Mengen Diphenylamin, aber kein Azobenzol. Auch die wäßrigen Mutterlaugen ergaben nach Zersetzung mit Natronlauge noch geringe Mengen von Diphenylamin, aber auch nicht einmal Spuren von Anilin.

Der Rückstand der Wasserdampf-Destillation wurde in Äther gelöst und die ätherische Lösung mehrmals mit ungefähr $\frac{1}{2}$ -Salzsäure ausgeschüttelt. Die vereinigten tiefvioletten Lösungen wurden mit Kochsalz ausgesalzen und stehen gelassen; die anfangs schmierige Ausscheidung erstarrt dabei allmählich krystallin. Sie ist in Alkohol mit der tiefvioletten Farbe des Chinon-anil-diphenylhydrazon-Chlorhydrats¹⁾ löslich. Zur Reinigung wird sie in ganz wenig heißem Äthylalkohol aufgenommen und mit der doppelten Menge Äther verdünnt. Beim Stehen krystallisiert das Chlorhydrat in drusenförmigen Ausscheidungen zum Schmp. 145—146° (Wieland 147°); es wurde außerdem noch durch die Reduktionsprodukte charakterisiert. Nachdem die Abwesenheit von Anilin bewiesen ist, ist es zweckmäßiger, zuerst das Ausschütteln mit $\frac{1}{2}$ -Salzsäure und dann die Wasserdampf-Destillation vorzunehmen. In den ätherischen Mutterlaugen fanden sich außer den wenig Krystallisationsneigung zeigenden gelblichen Schmierern Spuren von Triphenylhydrazin.

Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes an Triphenylhydrazyl-Lösungen.

2 Reagensgläser gleicher Weite, die einen ebenen Boden hatten, waren seitlich mit Stanniol umwickelt und befanden sich in einem unversilberten Weinhold-Gefäß bei einer Temperatur von -70° . Die Beleuchtung erfolgte von unten durch eine Nernst-Lampe. In diese Gläser wurden gleiche Mengen einer ätherischen Triphenylhydrazyl-Lösung gebracht; dann war die Farbtintensität in beiden gleich; verdünnte man jetzt die eine Lösung mit auf gleicher Temperatur befindlichem Äther, so vertiefte sich die Farbe in der verdünnten Lösung.

Licht-Reaktion des Triphenylhydrazins.

1.4 g Triphenylhydrazin wurden in 140 ccm Äther gelöst, auf 5 Reagensgläser verteilt und zugeschmolzen; das über der Flüssigkeit

¹⁾ Wieland und Wecker, B. 43, 3260 [1910].

befindliche Luftvolumen war sehr klein und wurde daher nicht durch Kohlensäure verdrängt. Dann wurden die Reagensgläser unter ständigem Umschütteln einer 24-stündigen Bestrahlung durch die Augustsonne ausgesetzt. Bereits nach wenigen Minuten sind die zuerst farblosen Lösungen himmelblau; der blaue Ton vertieft sich noch, wird dann aber mißfarbig und schließlich gelb. Im weiteren Verlauf kann man dann nur eine starke Zunahme des Farbtons bis zum tiefen Rotbraun beobachten. Nach der angegebenen Zeit wurde der Versuch unterbrochen, die Ätherlösung verdampft und wie oben weiterbehandelt. Aus dem schwach nach Isonitril riechenden Wasserdampf-Destillat wurden 0.12 g Diphenylamin isoliert; die ätherische Lösung ergab 0.15 g Chinon-anil-diphenylhydrazon-Chlorhydrat vom Schmp. 146°, die wie oben isoliert wurden. Die ätherischen Mutterlaugen hinterließen nach dem Durchschütteln mit Soda und Verdampfen ca. 0.7 g unverändertes Triphenylhydrazin, das nach der Krystallisation aus Chloroform-Alkohol den richtigen Schmp. 142° aufwies.

Vorversuche hatten ergeben, daß die Bildung des Triphenylhydrazyls nur durch Licht bedingt wird und unabhängig ist von Gegenwart oder Ausschluß von Sauerstoff. Im Dunkeln befindliche Lösungen halten sich wochenlang unverändert. Die Geschwindigkeit der Licht-Reaktion wächst mit der Temperatur; denn in zwei Lösungen, deren eine auf 0° abgekühlt war, während sich die andere bei Zimmertemperatur befand, war bei gleicher Belichtungsdauer die Farbtintensität in der wärmeren viel stärker.

Chinon-anil-diphenylhydrazon.

0.3 g Anilin und 1 g Triphenylhydrazin werden in 150 ccm ätherischer 3-proz. Essigsäure gelöst, dann 15 g Bleidioxid zugefügt und 1—2 Stunden geschüttelt. Die intensiv braunrote Lösung, die sich an den Wänden, wo der Äther verdunstet, intensiv violett färbt, wird vom Bleidioxid abgesaugt und der Niederschlag wiederholt mit Äther gewaschen; dann wird die ätherische Lösung mehrmals mit $\frac{1}{5}$ - bis $\frac{1}{2}$ -Salzsäure durchgeschüttelt, bis sich die Salzsäure nur noch schwach anfärbt. Dann schüttelt man die wäßrige Lösung einmal mit Äther durch und trennt ab. Nun wird mit Kochsalz ausgesalzen; die schmierige Ausscheidung läßt man über Nacht stehen. Man gießt die schwach gefärbte, wäßrige Lösung ab und verreibt die Schmierien mit absolutem Alkohol, wobei sie teilweise zu Krystallen erstarren, teilweise sich lösen. Man erhält nach dem Absaugen 0.7 g Chlorhydrat. Dieses wird in möglichst wenig siedendem Alkohol gelöst, der Alkohol mit der gleichen bis doppelten Menge Äther versetzt,

ohne daß Trübung eintreten darf. Bei mehrstündigem Stehen krystallisiert das Chlorhydrat in derben, prismatischen, drusigen Krystallaggregaten, die sich an den Wänden festsetzen. Aus dem alkoholischen Filtrat kann man noch eine weitere kleinere Ausbeute, 0.4 g, von geringerer Reinheit isolieren. Der Körper zeigt alle von Wieland¹⁾ angegebenen Eigenschaften, so den Schmp. von 146—147° (Wieland 147°). Zur genauen Charakterisierung wurde er mit Zinnchlorür reduziert und Amino-diphenylamin und Diphenylamin als Spaltstücke nachgewiesen.

Homologer Farbstoff aus Triphenyl-hydrazin und
1-Amino-2.3.5-trimethyl-benzol²⁾.

5 g Triphenyl-hydrazin und 2.5 g Cumidin in 500 ccm ätherischer Essigsäure wurden wie oben oxydiert, mit Salzsäure durchgeschüttelt und die wäßrige Lösung ausgesalzen. Die ausgeschiedene violette Masse erstarrt über Nacht vollständig krystallin, besonders leicht, wenn man sie von vorhergehenden Versuchen animpfen kann. Die krystalline, an den Wänden sich absetzende Masse wird mit dem Glasstab losgelöst und abgesaugt. Ausbeute 5.5 g. Zur Reinigung wird wie oben in wenig siedendem Alkohol gelöst und mit der 2—3-fachen Menge absoluten Äthers verdünnt. Das Chlorhydrat krystallisiert in derben, makroskopischen, spießigen Krystallaggregaten im Verlauf einiger Stunden an den Wänden aus.

Der Farbstoff unterscheidet sich rein äußerlich schon von seinem Homologen. Im Gegensatz zum intensiv blaugrünen Oberflächenglanz von Krystallen des Chinon-anil-diphenylhydrazon-Chlorhydrats weist der neue Körper einen blauvioletten Metallglanz seiner Krystalle auf. Er löst sich in Alkohol viel leichter, die alkoholischen Lösungen sind rotstichiger als die des Homologen. Beide Farbstoffe zeigen im Spektralapparat nur ein breites, verwaschenes Band, das des Anilin-Farbstoffs liegt bei 465—650 $\mu\mu$, das des Homologen bei 475—525 $\mu\mu$. Er schmilzt bei 152—153°. Zur Analyse wurde das beschriebene Krystallisationsverfahren 2—3-mal wiederholt.

0.1551 g Sbst.: 12.85 ccm N (19°, 744 mm). — 0.2015 g Sbst.: 0.0657 g AgCl.

$C_{27}H_{26}N_3Cl$. Ber. N 9.84, Cl 8.31.

Gef. » 9.48, » 8.06.

Zur scharfen Charakterisierung wurde der Farbstoff reduziert. Man ließ ihn langsam in eine heiße Lösung von Zinnchlorür und Salzsäure einfließen, dann wurde die bräunliche Lösung mit viel

¹⁾ B. 43, I. c. [1910] ²⁾ s. voranstehende Abhandlung S. 38.

Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt, nachdem man vorher alkalisch gemacht hatte (die beiden Komponenten werden auch sauer von Äther aufgenommen und lassen sich so nicht trennen. Die ätherische Lösung wurde getrocknet, verdampft, in Alkohol aufgenommen und mit konz. Salzsäure zersetzt. Beim vorsichtigen Verdünnen mit Wasser bis zur Trübung und Stehenlassen, schließlich in einer Kältemischung, krystallisiert das Diphenylamin in glänzenden Schuppen. Zur Trennung von etwa mitgerissenem Chlorhydrat des [Amino-4-phenyl]-cumyl-amins, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$, wurde das abgesaugte Diphenylamin mit Äther gewaschen, das Chlorhydrat bleibt ungelöst. Das Diphenylamin wurde durch Schmelzpunkt und als Diphenyl-nitrosamin charakterisiert. Die wäßrige Lösung wurde alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde verdampft, der Rückstand im Vakuum bei 2—3 mm Druck destilliert. Das gelbliche, harzige Destillat wurde in warmen Ligroin gelöst und schied sich beim Abkühlen in Form von konzentrisch vereinigten Nadeln aus. Nach wiederholtem Krystallisieren aus Ligroin Schmp. 86—87°.

0.1597 g Sbst.: 18.00 ccm N (19°, 745 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2$. Ber. N 12.4. Gef. N 12.87.

N-Phenyl-benzidin¹⁾.

1 g Triphenyl-hydrazin wird, in 50 ccm Äther gelöst, auf —20° abgekühlt und 20 g ätherische Salzsäure zugefügt. Die im ersten Augenblick klare Lösung setzt nach einiger Zeit ein krystallines Chlorhydrat von hellgrüner Farbe ab, die im Verlauf einiger Stunden grünlichblau wird. Man saugt ab, verhindert aber den Luftzutritt, da die Krystalle sofort verschmieren, und trocknet im Exsiccator (0.8 g). Die lichtblaue Masse wird in wenig Alkohol unter Erwärmen gelöst und mit Zinkstaub bis zur Entfärbung versetzt; nun verdünnt man mit Äther, schüttelt mit Sodalösung und dann mit Wasser durch. Die Ätherlösung wird mit Pottasche getrocknet und verdampft. Das Phenyl-benzidin hinterbleibt als krystalline Masse. Zur Reinigung löst man in möglichst wenig siedendem Alkohol. Man erhält dann weiße, blättrige Krystalle, von den von Busch angegebenen Eigenschaften. Ihre alkoholische Lösung wird mit Eisenchlorid grünblau, schließlich braunrot, ebenso mit Bromwasser.

N-Phenyl-diphenochinon-diimid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 : \text{NH}$.

Man löst 0.5 g Substanz in 100 ccm Äther, schüttelt eine halbe Stunde mit Bleidioxid; die Bichromat-farbene Lösung hinterläßt beim

¹⁾ Eine etwas davon verschiedene Darstellung: Busch, B. 40, 2102 [1907].

Eindunsten gelbrote Nadeln, die, aus Alkohol krystallisiert, bei 180—181° schmelzen. Sie sind leicht löslich in Äther und Chloroform, schwer löslich in Alkohol. Eine ätherische Lösung, mit wenigen Tropfen ätherischer Salzsäure versetzt, ändert ihren Ton nicht. Auf Zusatz von Alkohol wird der Ton rasch mißfarbig und bleibt schließlich beim Blau des *meri*-chinoiden Salzes bestehen. Die gleiche Farbe erhält man, wenn man zur ätherischen, salzsauren Lösung des Chinons eine ätherische Phenyl-benzidin-Lösung zugibt. In konz. Schwefelsäure löst sich das Chinon mit leuchtend rot violetter Farbe, die beim Eingießen in Wasser zuerst rot war, dann gelb wird und schließlich völlig verblaßt.

0.0840 g Sbst.: 7,9 ccm N (20°, 744 mm).

$C_{18}H_{14}N_2$. Ber. N 10.85. Gef. N 10.73.

Zersetzung des Triphenyl-hydrazyls durch Säuren.

Lösungen des Radikals sind außerordentlich empfindlich gegen Mineral- oder Essigsäure und werden dadurch sofort zersetzt. Gibt man zu einer blauen ätherischen Triphenyl-hydrazyl-Lösung ätherische Salzsäure, so verschwindet die blaue Farbe im ersten Augenblick völlig; allmählich wird die Lösung hellgrünlich, dann grünblau, schließlich bleibt die Farbe bei der des *meri*-chinoiden Salzes des Phenyl-diphenochinon-diimids stehen. Die Reaktion ist noch nicht eingehender untersucht.

7. Walter Schoeller, Walter Schrauth und Walter Essers: Bemerkung zur Veröffentlichung von H. H. Schlubach, betreffend die Einwirkung des Kohlenoxyds auf Natrium-Alkyle.

(Eingegangen am 1. Dezember 1919.)

Im Heft 9 des Jahrgangs 52 dieser Berichte (S. 1911) teilt Hr. Schlubach das Ergebnis der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natrium-Alkyle und -Aryle mit, die er intermediär aus Quecksilber-Alkylen und metallischem Natrium darstellt. Der relativ leichte Verlauf der betreffenden Reaktionen veranlaßt ihn zu dem Satze: »Es steht daher im Gegensatz zu den bisher bekannten Eigenschaften des Kohlenoxyds, wenn gefunden wurde, daß es schon bei Zimmertemperatur auf das lebhafteste von den Natrium-Alkylen absorbiert wird und dabei mit ihnen eine Reihe einfacher Verbindungen bildet.«