

Anisidin nicht über 36 g Chininsäure gewonnen, während nach meiner Synthese jeder angehende Praktikant aus der gleichen Menge Anisidin mindestens die doppelte Menge Säure erhalten wird.

Mit dieser Entgegnung soll nicht gesagt sein, daß es nicht erstrebenswert ist, nach einer billigeren und einfacheren Cinchoninsäure-Synthese zu suchen. Mesoxalsäure ester und Brenztraubensäure werden aber kaum billiger zu stehen kommen als Glycerin und Alkalicyanid, und darum schon scheint mir der von Halberkann gezeichnete Weg von vornherein aussichtslos. Mit um so mehr Spannung sehe ich deshalb der angekündigten neuen Synthese von Rabe entgegen.

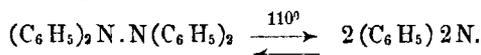
Genf, Universitätslaboratorium, Januar 1922.

78. Stefan Goldschmidt und Karl Euler: Zweiwertiger Stickstoff: Über Diaryl-acyl-hydrazyle. (III. Mitteilung über Amin-Oxydation.)

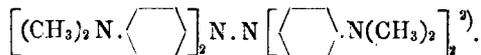
[Aus dem Chem. Institut der Universität Würzburg]

(Eingegangen am 18. Januar 1922.)

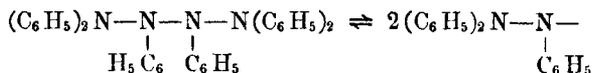
Man kennt heute 2 Verbindungstypen, die in Lösung die Tendenz haben, in Derivate des zweiwertigen Stickstoffs zu dissoziieren. Der eine Typ leitet sich ab vom Tetraphenyl-hydrazin, von dem uns durch die grundlegenden Untersuchungen von Wieland bekannt geworden ist, daß es bei der Temperatur des siedenden Toluols bereits merklich in Diphenyl-stickstoff dissoziiert¹⁾.



Ein auch bei gewöhnlicher Temperatur in Lösungsmitteln bis zu 20 % dissoziierender Vertreter dieser Reihe ist das Tetra-*p*-dimethylamino-tetraphenylhydrazin,



Eine ganz andere Reihe konnte der eine von uns²⁾ vor etwa 2 Jahren mit dem Hexaphenyl-tetrazan eröffnen, das in festem Zustande als Tetrazan, in Lösung dagegen weitgehend in 2 Moleküle Triphenyl-hydrazyl dissoziiert entsprechend der Gleichung:



¹⁾ Wieland, A. 381, 200; 392, 156.

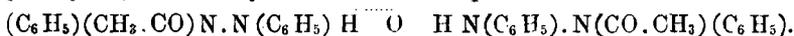
²⁾ B. 48, 1078 [1915].

³⁾ Goldschmidt, B. 53, 44 [1920].

Aus den Farberscheinungen und anderen Reaktionen mußte man schließen, daß das Hexaphenyl-tetrazan am weitesten von allen Verbindungen, die wir kennen, in Radikale mit zweiwertigem Stickstoff gespalten ist, wiewohl der exakte Nachweis¹⁾ hierfür wegen der außerordentlichen Unbeständigkeit des Radikals bis jetzt noch nicht hat geführt werden können.

Von mehreren Gesichtspunkten aus erschien es wünschenswert, die Untersuchungen über Tetrazane zu erweitern. Einmal war erforderlich, andere Tetrazane kennen zu lernen, von denen man einen höheren Grad von Beständigkeit erwarten konnte, um an diesen die am Triphenyl-hydrazyl gewonnenen Ergebnisse zu bestätigen. Dann war es fraglich, ob auch bei Tetrazanen durch Variation der Substituenten sich eine Reihe von Derivaten des zweiwertigen Stickstoffs werde erhalten lassen, wie wir sie beim dreiwertigen Kohlenstoff kennen, die etwa beim Triphenyl-methyl beginnt und im völlig monomolekularen Tri-biphenyl-methyl von Schlenk²⁾ endigt. Und schließlich stand die Existenz des Triphenyl-hydrazyls in scharfem Widerspruch zum sogenannten Thiele-Wernerschen Prinzip vom wechselnden Affinitätswert einfacher Bindungen. Es war daher von besonderem Interesse, ob andere Hydrazyle sich diesem Widerspruch eingliedern oder ob das Triphenyl-hydrazyl eine Ausnahmestellung bildet.

Den Ausgangspunkt unserer Untersuchungen bildete folgende Überlegung. Im Hydrazobenzol sind die beiden am Stickstoff sitzenden Wasserstoffatome außerordentlich beweglich, was sich durch die enorm leichte Oxydation des Hydrazobenzols zum Azobenzol erweist. Wie verändert sich nun die Beweglichkeit des einen der am Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome, wenn das andere durch verschiedene Radikale R ersetzt wird.³⁾ Im Sinne dieser Überlegung ist das Triphenyl-hydrazin ein substituiertes Hydrazobenzol, in dem $R = C_6H_5$ ist. Wir ersetzen nun das fragliche Wasserstoffatom durch Acyl-Gruppen und kommen so vom Hydrazobenzol durch vorsichtige Acetylierung zu dem schon bekannten Monoacetyl-hydrazobenzol, $(C_6H_5)(CH_2.CO)N.NH(C_6H_5)$. Dehydriert man dasselbe durch mehrstündiges Schütteln mit Bleisuperoxyd in Benzol-Lösung und engt im Vakuum ein, so erhält man einen farblosen Körper, der nach Eigenschaften und Molekulargewichts-Bestimmung als Tetraphenyl- α, α' -diacetyl-tetrazan anzusprechen ist:

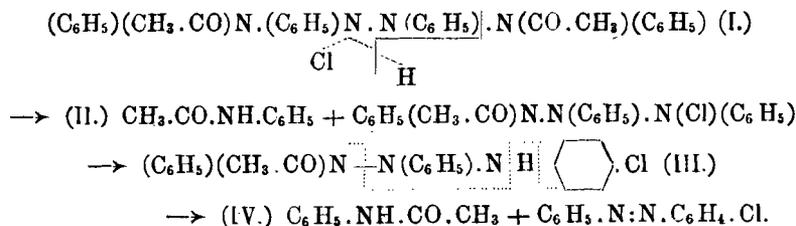


¹⁾ In Form der Mol.-Gew.-Bestimmung. ²⁾ A. 372, 1.

³⁾ Die vier Stickstoffatome der Tetrazane seien entsprechend der Benennung der substituierten Hydrazine mit $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ benannt.

Aber der völlig reine Körper löst sich in kaltem Chloroform mit eben noch erkennbarer schwach braunvioletter Farbe; diese Lösung gehorcht beim Verdünnen dem Beerschen Gesetz nicht. Diese Erscheinungen entsprechen einer äußerst geringen Dissoziation des Tetrazans in 2 Mol. Diphenyl- α -acetyl-hydrazyl. Die Dissoziation wird besonders evident, wenn man Lösungen in Toluol sehr schnell zum Sieden erhitzt. Sie färben sich dabei durch Zunahme der Dissoziation mit der Temperatur grün, beim Abkühlen geht die Farbe zurück und bleibt gelb, da sich das Hydrazyl bei der hohen Temperatur schon etwas zersetzt hat.

Salzsäure zersetzt das Tetrazan sofort, aber andersartig als die Tetraaryl-hydrazine. Leitet man in eine benzolische Lösung Salzsäuregas ein, so färbt sich diese auch bei 0° augenblicklich unter Zersetzung braunrot. Nach Aufarbeitung erhält man als Spaltstücke: *p*-Chlor-azobenzol und Acetanilid. Den Reaktionsverlauf kann man etwa folgendermaßen deuten. Zunächst entsteht ein Salzsäure-Additionsprodukt (I.). Dieses zerfällt in Acetanilid und *N*-Chlor-triazan (II.), das sich bei Gegenwart von Salzsäure sofort in die *C*-Chlorverbindung umlagert (III.). Das Triazan zerfällt dann wie andere Triazane¹⁾, hier unter Bildung von Acetanilid und *p*-Chlor-azobenzol (IV.):



Ist das Hexaphenyl-tetrazan bei Zimmertemperatur fast völlig in 2 Moleküle Triphenyl-hydrazyl dissoziiert, so stehen wir hier am Anfang einer Reihe, die eben erst beginnende Neigung zur Radikal-Dissoziation aufweist. Man konnte nun versuchen, durch Variation der Acyl-Gruppen sowohl als durch Variation der Hydrazoverbindung das Gleichgewicht zwischen Tetrazan und Hydrazyl zugunsten des Hydrazyls zu verschieben.

Durch vorsichtige Benzoylierung des Hydrazobenzols erhält man Monobenzoyl-hydrazobenzol²⁾. Von ihm sind 2 Isomere³⁾ be-

¹⁾ Thiele und Osborne, A. 305, 80.

²⁾ Biehringer und Busch, B. 36, 139 [1903]; Freundler, C. r. 136, 1553 [1903].

³⁾ Freundler, l. c., S. 1554

kannt, die man je nach Arbeitsbedingungen und Wahl des Lösungsmittels erhalten kann. Die beiden Isomeren¹⁾ unterscheiden sich, wie wir gefunden haben, grundlegend in ihrem Verhalten. Die niedrigschmelzende Form (126°) liefert bei der Dehydrierung mit Bleisuperoxyd nur Azobenzol, der Benzoylrest wird abgespalten. Die höher schmelzende Form ergibt bei gleichartiger Behandlung, analog dem Acetyl-hydrazobenzol, das Tetraphenyl- α, α' -dibenzoyl-tetrazan, $(C_6H_5)(C_6H_5.CO)N.N(C_6H_5).N(C_6H_5).N(CO.C_6H_5)(C_6H_5)$.

Bei diesem Tetrazan ist die Dissoziation gegenüber dem Acetyl-tetrazan leicht verstärkt. Wir konnten hier noch schärfer als beim Acetyl-homologen die Dissoziation in die Hydrazyl-Radikale nachweisen. Für die bei gewöhnlicher Temperatur schwach violettblauen Lösungen in Chloroform²⁾ ergab ein Versuch im Colorimeter die Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes. Es genügt bereits rasches Erwärmen in siedendem Chloroform, um hier die stärkere Dissoziation besonders evident zu machen. Die Molekulargewichts-Bestimmung lieferte zwar Werte, die zwischen denen des Hydrazyls und denen des Tetrazans lagen; wir ziehen aber trotzdem daraus keine Schlüsse auf eine so weitgehende Dissoziation, da am Ende einer Bestimmung, durch Zersetzung des sehr unbeständigen Hydrazyls, die Lösung schon merklich braun gefärbt war. Noch längeres Stehenlassen der Lösung unter Wiederholung des Gefrierpunkts ergab auch weiteres Sinken des Molekulargewichts.

Als besondere Kennzeichen der Derivate des zweiwertigen Stickstoffs gelten nach Wieland³⁾ die Additionsprodukte an Stickoxyd und an Triphenyl-methyl. Wir haben durch Einleiten von Stickoxyd in eine benzolische Lösung des Tetrazans das *N*-Nitroso-*N'*-benzoyl-hydrazobenzol, $(C_6H_5)(C_6H_5.CO)N.N(NO)(C_6H_5)$, erhalten können. Ebenso lieferte Kombination mit Triphenyl-methyl in Benzol-Lösung das α, β -Diphenyl- β -[triphenyl-methyl]- α -benzoyl-hydrazin, $(C_6H_5)(C_6H_5.CO)N.N(C[C_6H_5]_3)(C_6H_5)$.

Wir haben weiter das Hydrazobenzol durch *p*-Hydrazotoluol ersetzt. Acetylierung unter gleichen Bedingungen wie beim Hydrazobenzol lieferte das Monoacetyl-*p*-hydrazotoluol. Das Benzoyl-*p*-hydrazotoluol haben wir nach der Vorschrift von Biehringer

¹⁾ Wir haben die Art der Isomerie zunächst nicht untersucht; es war uns hier nur um eine Isolierung des Tetrazans zu tun. Wir beabsichtigen, auf diese Frage erst zurückzukommen nach Abschluß der bereits begonnenen Untersuchung der Isomeren.

²⁾ Alle Lösungsmittel müssen sorgfältigst gereinigt sein; wir verwendeten Chloroform, das mit gut verd. NaOH gewaschen, mit H_2SO_4 durchgeschüttelt und über Na destilliert war.

³⁾ A. 381, 212 ff.

und Busch¹⁾ dargestellt; wir konnten aber hier nur einmal die in der Literatur beschriebene Form erhalten; weitere Versuche lieferten stets nur eine niedrigschmelzende Form, die wir auch bei unseren Untersuchungen verwendet haben.

Dehydrierung unter den oben angegebenen Bedingungen lieferte aus dem Acetyl-*p*-hydrazotoluol das Tetra-*p*-tolyl- α, α' -diacetyl-tetrazan, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})\text{N} \cdot (\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)\text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)$, aus dem Benzoyl-*p*-hydrazotoluol das Tetra-*p*-tolyl- α, α' -dibenzoyl-tetrazan, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO})\text{N} \cdot (\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)\text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)$.

Beide Tetrazane sind farblose Verbindungen, die sich gegenüber ihren Benzol-Homologen durch weitergehende Radikal-Dissoziation unterscheiden, so daß wir nunmehr folgende Reihenfolge der Größe der Dissoziations-Tendenz nach geordnet, feststellen können: Tetraphenyl- α, α' -diacetyl-tetrazan < Tetraphenyl- α, α' -dibenzoyl-tetrazan < Tetra-*p*-tolyl- α, α' -diacetyl-tetrazan < Tetra-*p*-tolyl- α, α' -dibenzoyl-tetrazan.

Wir haben bei den beiden letzten Verbindungen die Radikal-Dissoziation analog wie oben scharf charakterisieren können. Auf die Untersuchung der Stickoxyd-Additionsprodukte haben wir verzichtet, da sie ähnliche unerfreuliche Eigenschaften wie das Nitroso-acetylhydrazobenzol²⁾ haben. Mit dem Tetra-*p*-tolyl- α, α' -dibenzoyl-tetrazan sind wir in dieser Reihe am weitesten in bezug auf Dissoziationsfähigkeit in Hydrazyle vorgedrungen, haben aber gerade hier, wo die Molekulargewichts-Bestimmung am meisten Aussicht auf Feststellung des Dissoziationsgrades bot, leider darauf verzichten müssen. Denn die hellgrünen Lösungen in Benzol oder Chloroform verändern bereits im Laufe weniger Minuten ihre Farbe durch Zersetzung. Bemerkenswert ist vielleicht noch, daß die beiden zuletzt beschriebenen Verbindungen ähnlich dem Triphenyl-methyl sich zunächst farblos lösen, um dann eben noch sichtbar schnell die Farbe der Radikale anzunehmen.

Beschreibung der Versuche.

Monoacetyl-hydrazobenzol²⁾.

18 g Hydrazobenzol und 50 g Essigsäure-anhydrid werden bis zur Lösung auf 40—50° erwärmt. Man hält bei dieser Temperatur, bis sich die Flüssigkeit unter Krystallausscheidung zu trüben beginnt. Dann läßt man abkühlen und saugt nach einigen Stunden ab. (Ausbeute: 12 g.) Zur Reinigung wird aus Toluol umkrystallisiert.

¹⁾ B. 36, 140 [1903].

²⁾ Einzelheiten s. Versuchsteil.

³⁾ B. 17, 380 [1884].

$\alpha, \alpha', \beta, \beta'$ -Tetraphenyl- α, α' -diacetyl-tetrazan.

30 g Monoacetyl-hydrazobenzol schlämmt man in 50 ccm kaltem Benzol auf, gibt 300 g Bleisuperoxyd, einige Gramm gekörntes Kaliumcarbonat zu und schüttelt 24 Stdn. auf der Schüttelmaschine. Dann saugt man vom Bleischlamm ab, wäscht mit Benzol nach und destilliert aus der gelbroten Lösung im Vakuum das Benzol ab, bis der Rückstand zu einem Krystallbrei erstarrt. Man digeriert diesen mit Äther und saugt ab. (Ausbeute: 15 g.) Durch Verdunsten der Mutterlaugen und Verreiben mit Äther erhält man weitere 2.5 g.

Zur Reinigung löst man in wenig schwach erwärmtem Chloroform, filtriert und verdünnt mit Äther. Zur Analyse muß man das Verfahren mehrmals wiederholen. Man erhält so schwach gelbliche, prismatische Krystalle, die bei 126° unter Braunfärbung und Zersetzung schmelzen. (Um sie schneeweiß zu erhalten, muß man das Krystallisationsverfahren sehr oft wiederholen.)

Die Krystalle lösen sich mäßig leicht in kaltem Aceton, Essigester, leicht in kaltem Benzol und Toluol. Sie sind spielend löslich in Chloroform, schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, sehr schwer in heißem Petroläther, ebenso in Äther. In Eisessig lösen sich die Krystalle zunächst farblos, beim Stehen wird die Lösung braungelb. Die leuchtend rötlichgelbe Farbe in konz. Schwefelsäure wird bald braun, beim Verdünnen mit Wasser violettrot und auf Zusatz von Natronlauge gelb.

0.2281 g Sbst.: 0.6212 g CO₂, 0.1212 g H₂O. — 0.1420 g Sbst.: 15.2 ccm N (19°, 747 mm).

C₂₈H₂₆O₂N₄. Ber. C 74.30, H 5.70, N 12.38.
Gef. » 74.00, » 5.96, » 12.29.

Mol.-Gew.-Bestimmung: Gefrierpunkts-Erniedrigung in Benzol. 20.21 g Benzol. I. 0.2017 g Sbst.: $\Delta_1 = 0.120^\circ$; II. 0.4084 g Sbst.: $\Delta_2 = 242^\circ$.

Mol.-Gew. Ber. 450. Gef. I. 422; II. 423.

Dissoziations-Erscheinungen: Eine Probe Tetrazan¹⁾ wird in Chloroform gelöst auf (zwei) Reagensgläser mit ebenem Boden in gleicher Schichtdicke verteilt. Die jetzt gleiche Farbe (sehr schwach violettbraun) wird durch Verdünnen der einen Lösung mit viel Chloroform ungleich; Vertiefung der verdünnteren in der Durchsicht. (Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes.)

Eine Probe Substanz, in wenig Toluol gelöst, wird bei raschem Erhitzen zum Sieden braunviolett, bei schnellem Abkühlen geht die Farbe zurück und bleibt schwach gelblich. Bei Wiederholung des Versuchs wird die Farbe hellgrün, nach dem Abkühlen gelb. Der Versuch läßt sich sehr oft wiederholen unter stetiger Zunahme der bleibenden Gelbfärbung. Längeres Kochen in Toluol und selbst in Benzol zersetzt das Tetrazan völlig.

¹⁾ reinste Substanz: farbige Verunreinigungen stören.

Zersetzung des Tetrazans durch Salzsäuregas.

Man löst 3.5 g Tetrazan in 60 ccm kaltem Benzol und leitet unter Kühlung mit Eiswasser trocknes Salzsäuregas ein. Nach Abscheidung eines krystallinen Chlorhydrats läßt man die braunrote Lösung 1—2 Stdn. stehen, saugt ab und wäscht die an der Luft violett werdenden Krystalle mit Äther ab. Die Krystalle werden im Scheidetrichter mit Äther aufgenommen, mit Wasser und Ammoniak versetzt, wobei sie sich unter kräftigem Umschütteln in Äther lösen. Die abgehobene Ätherschicht wird nach dem Trocknen bis zur Krystallabscheidung verdampft. Man verreibt mit Petroläther und saugt ab. Die so erhaltenen Tafeln werden aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert. Man erhält dann spießige Krystalle vom Schmp. 108°. Eine Mischprobe mit Acetanilid zeigte keine Depression.

0.1623 g Sbst.: 0.4175 g CO₂, 0.0964 g H₂O. — 0.2116 g Sbst.: 21.87 ccm N (18°, 752 mm).

C₈H₉ON. Ber. C 71.11, H 6.65, N 10.37.

Gef. » 71.18, » 6.45, » 10.29.

Das Filtrat wird mit Ammoniak und Wasser durchgeschüttelt, bis es rotgelb wird. Nachdem man wiederholt mit Wasser gewaschen hat, trocknet man mit Chlorcalcium und destilliert das Benzol ab. Der krystallinische Rückstand wird aus Alkohol umkrystallisiert. Die gelbroten Krystalle schmelzen bei 88°¹⁾.

0.1121 g Sbst.: 12.56 ccm N (19°, 744 mm).

C₁₂H₉N₂Cl. Ber. N 12.93. Gef. N 12.85.

Einwirkung von Stickoxyd auf das Tetrazan.

In eine erwärmte Lösung des Tetrazans wurde sorgfältigst gereinigtes Stickoxyd eingeleitet, die Lösung wurde gelb und schließlich rotbraun. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels im Vakuum und Kohlensäure-Strom hinterblieben gelbe Schmierer, die nicht zur Krystallisation zu bringen waren.

Durch Einleiten von N₂O₂ in eine chloroformische Lösung von Acetyl-hydrazobenzol wollten wir die Eigenschaften des *N*-Nitroso-*N'*-acetyl-hydrazobenzols kennen lernen. Nachdem die Lösung hellgrün geworden war, wurde das überschüssige N₂O₂ durch längeres Durchleiten von Kohlensäure vertrieben. Nach dem Waschen mit Natronlauge und Wasser wurde im Vakuum eingeeengt. Es hinterblieben gelbliche Schmierer, die keinerlei Neigung zur Krystallisation zeigten, aber trotzdem nach längerem Trocknen über Phosphorpentoxyd die richtige Zusammensetzung zeigten.

¹⁾ *p*-Chlor-azobenzol, Schmp. 88—89°, B. 29, 103 [1896].

0.2046 g Sbst.: 29.0 ccm N (17°, 752 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N_3$. Ber. N 16.48. Gef. N 16.19.

α, α' -Dibenzoyl- $\alpha, \alpha', \beta, \beta'$ -tetraphenyl-tetrazan.

5 g *N*-Benzoyl-hydrazobenzol vom Schmp. 138° werden in 90 ccm Benzol aufgeschlämmt, 50 g Bleisuperoxyd und einige Gramm gekörntes Kaliumcarbonat zugeführt und 24 Stdn. geschüttelt. Die braunrote Lösung wird vom Bleischlamm abgesaugt und mit Benzol nachgewaschen. Aus dem Filtrat wird im Vakuum das Benzol abdestilliert, bis der Rückstand zu einem Krystallbrei erstarrt. Nach dem Verreiben mit absolutem Äther läßt man diesen einige Zeit stehen, saugt dann ab und wäscht die gelblichen Krystalle mit Äther nach. Zur weiteren Reinigung löst man die drusigen Krystallaggregate in sehr wenig schwach erwärmtem Benzol, filtriert ab und versetzt mit absol. Äther. Nach einigem Stehen werden die verschiedenen Krystalle abfiltriert. Sie schmelzen bei 114° unter Braunfärbung und Zersetzung.

Das Tetrazan ist leicht löslich in Chloroform, Toluol und Aceton, mäßig und langsam in Benzol, Xylol und Alkohol. In konz. Schwefelsäure löst es sich unter Zersetzung mit braunroter Farbe, mit ätherischer Salzsäure färbt sich eine benzolische Lösung rot. Die Zersetzungsprodukte wurden nicht untersucht.

0.2361 g Sbst.: 0.6863 g CO_2 , 0.1129 g H_2O .

$C_{38}H_{30}O_2N_4$. Ber. C 79.42, H 5.22.

Gef. • 79.28, » 5.35.

Mol.-Gew.-Bestimmung: Gefrierpunkts-Erniedrigung in Benzol.
I. 12.0 g Benzol. 0.1989 g Sbst.: $\Delta = 0.129^\circ$, 0.2935 g Sbst.: $\Delta = 0.280^\circ$.
II. 12.12 g Benzol. 0.2764 g Sbst.: Δ_{11} Stdn. = 0.264° , Δ_{11} Stdn. = 0.282° ,
 Δ_{29} Stdn. = 0.287° .

Mol.-Gew. Ber. 574. Gef. I. 482, 454; II. 449, 421, 413.

Dissoziations-Erscheinungen: Das Tetrazan löst sich in Benzol, Toluol und Chloroform mit sehr schwach hellgrüner Farbe; diese Lösungen zeigten bei der Verdünnung, wie oben beschrieben, Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes, die sich auch im Colorimeter einwandfrei feststellen läßt. Beim Stehen werden die Lösungen sehr rasch gelb unter Zersetzung. Erhitzt man die chloroformische Lösung sehr schnell, so wird die Lösung viel tiefer grün, beim raschen Abkühlen wieder gelb. Ähnliche Farberscheinungen zeigen auch andere erhitzte Lösungen. Längeres Erhitzen, besonders in Toluol oder Xylol, führt völlige Zersetzung unter Braunfärbung herbei.

Einwirkung von Triphenyl-methyl auf das Tetrazan.

In einem mit Kohlensäure gefülltem Kölbchen werden 2 g Tetrazan (1 Mol) in 60 ccm Benzol gelöst und hierzu 2 g (1 Mol.) Hexaphe-

nyl-äthan gegeben. Nach 5-stündigem Stehen unter Kohlensäure-Druck dampft man im Vakuum auf ein kleines Volumen ein. Die ausgeschiedenen Krystalle, prismatische Tafeln, werden mit Äther verrieben und abgesaugt, zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert. Sie schmelzen dann bei 165–166° unter Braunfärbung und Zersetzung, nachdem sie schon bei 120° bräunlich geworden sind. (Ausbeute: 0.6 g.) Sie sind leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, schwerer in Alkohol, auch heiß; sie lösen sich schwer in Äther, besonders schwer aber in Petroläther, auch in der Hitze.

0.0992 g Sbst.: 0.3124 g CO₂, 0.0529 g H₂O. — 0.1554 g Sbst.: 7.1 ccm N (20°, 740 mm).

C₃₈H₃₀ON₂. Ber. C 86.04, H 5.67, N 5.28.
Gef. » 85.91, » 5.96, » 5.18.

Einwirkung von Stickoxyd auf das Tetrazan.

In die benzolische Lösung von 1 g Tetrazan leitet man bei Zimmertemperatur völlig reines Stickoxyd¹⁾ ein, das in einer mit Äther-Kohlensäure gekühlten Schlange sorgfältig von Stickstoffdioxid und Feuchtigkeit befreit war. Die Lösung wird im Verlauf von 4 Stdn. gelb und schließlich rötlich. Man vertreibt das Stickoxyd mit Kohlensäure und dampft im Vakuum fast völlig ein. Die hinterbleibenden, gelben Krystalle werden abgesaugt und mit Äther gewaschen. Zur Reinigung wird aus viel Alkohol umkrystallisiert. (Ausbeute: 0.4 g.) Die kleinen prismatischen Blättchen schmelzen bei 104°, sind leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol, Äther und Petroläther. Beim Erhitzen in siedendem Benzoesäure-ester tritt Gasentwicklung und rotbraune Färbung auf.

0.1128 g Sbst.: 0.2965 g CO₂, 0.0475 g H₂O. — 0.1093 g Sbst.: 12.95 ccm N (20.5°, 740 mm).

C₁₉H₁₅O₂N₃. Ber. C 71.91, H 4.73, N 13.25.
Gef. » 71.71, » 4.71, » 13.42.

Oxydation von *N*-Benzoyl-hydrazobenzol (Schmp. 126°)²⁾.

3 g Substanz werden mit 60 ccm Benzol, 30 g Bleidioxid geschüttelt. Die Lösung färbt sich unmittelbar nach Zugabe von Bleidioxid gelbrot. Man saugt nach 2 Stdn. ab und destilliert im Vakuum das Benzol ab. Die ausgeschiedenen Nadeln nimmt man mit kaltem Alkohol auf und krystallisiert dann aus dem gleichen Lösungsmittel um. Die roten Krystalle schmelzen bei 67°; Mischprobe mit Azobenzol gibt keine Depression.

¹⁾ Die Luft war zuvor völlig durch Kohlensäure verdrängt.

²⁾ C. r. 136, 1553 [1903].

N-Acetyl-hydrazo-*p*-toluol.

Man löst 4 g *p*-Hydrazotoluol in 9.4 g Essigsäure-anhydrid unter gelindem Erwärmen auf 40—50°. Man hält bis zur beginnenden Ausscheidung von Krystallen bei dieser Temperatur und läßt einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Die von den Krystallen abfiltrierten Mutterlaugen versetzt man langsam mit Eiswasser. Die dadurch ausgeschiedene gelbe Substanz wird nach dem Absaugen mit einer Mischung von 10 % Alkohol und 90 % Äther verrieben, wodurch sie fast rein weiß wird. Die so erhaltenen prismatischen Täfelchen sind leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, mäßig in Alkohol, Toluol, leicht in der Hitze, schwer in Äther und Petroläther; sie schmelzen bei 120°. Durch konz. Schwefelsäure werden sie unter Schwarzfärbung zersetzt.

0.1808 g Sbst.: 0.4994 g CO₂, 0.1178 g H₂O.

C₁₆H₁₈ON₂. Ber. C 75.59, H 7.08.

Gef. » 75.33, » 7.29.

α, α' Diacetyl-*α, α', β, β'*-tetra-*p*-tolyl-tetrazan.

3 g Acetylprodukt, 50 ccm reines Benzol, 30 g Bleidioxyd werden wie oben¹⁾ oxydiert und auf ein möglichst kleines Volumen gebracht. Man nimmt mit etwa doppeltem Volumen Äther auf, setzt dann ebensoviel Petroläther zu und läßt einige Zeit in Kältemischung stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt und mit ganz wenig Äther nachgewaschen. Zur Analyse löst man in möglichst wenig schwach erwärmtem Benzol, versetzt mit einer Mischung von gleichen Teilen Äther, Petroläther und läßt einige Zeit stehen. Man erhält so 2 g prismatischer, farbloser Krystalle, die bei 109° unter Zersetzung und Braunfärbung schmelzen. Sie sind leicht löslich in Benzol, Chloroform und Toluol, schwer in Äther, sehr schwer in Alkohol, fast unlöslich in Petroläther. In Eisessig lösen sie sich goldgelb, in konz. Schwefelsäure rotbraun, jeweils unter Zersetzung. Lösungen in Benzol färben sich durch ätherische Salzsäure rotgelb.

Dissoziations-Erscheinungen: Löst man das Tetrazan in Chloroform, so ist die Lösung im ersten Augenblick farblos, um dann noch eben sichtbar schnell schwach bräunlichviolett zu werden. Diese Lösungen gehorchen, wie sich im Colorimeter feststellen ließ, bei der Verdünnung dem Beerschen Gesetz nicht. Lösungen in Benzol, Toluol und Aceton zeigen die gleichen Erscheinungen, nur durch die geringere Dissoziation abgeschwächt. Erwärmen der Lösungen vertieft die violette Farbe, beim Abkühlen geht sie wieder

¹⁾ S. 621.

zurück. Der Versuch läßt sich wie bei den schon beschriebenen Tetrazanen wiederholen¹⁾.

0.1371 g Sbst.: 0.3807 g CO₂, 0.0860 g H₂O.

C₃₂H₃₄O₂N₄. Ber. C 75.89, H 6.72.

Gef. > 75.75, > 7.01.

Mol.-Gew.-Bestimmung: 0.1197 g Sbst.: $A_1 = 0.132^{\circ}$; 0.2302 g Sbst.: $A_2 = 0.231^{\circ}$. 10.31 g Benzol.

Mol.-Gew. Ber. 506. Gef. 458, 503.

Die Lösungen waren während der Bestimmung schwach violett; gegen Ende schon merklich bräunlich; nach 10 Stdn. waren sie gelb.

Einwirkung von Triphenyl-methyl auf das Tetrazan.

0.5 g Tetrazan, 70 ccm Benzol, 1 g Hexaphenyl-äthan (Überschuß) werden, wie oben beschrieben, aufeinander einwirken gelassen. Die braungelbe Lösung wird nach kurzer Zeit heller. Man läßt 1½ Stdn. bei 30–40° stehen. Nach dem Öffnen schüttelt man solange mit Luft, bis die Farbe dauernd hellgelb bleibt. Dann destilliert man das Benzol im Vakuum ab, versetzt mit viel Äther und läßt einige Zeit stehen. Das unlösliche Peroxyd saugt man ab, die Mutterlauge läßt man langsam verdunsten. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Äther verrieben und abgesaugt. Zur Analyse löst man in sehr wenig siedendem Benzol und verdünnt mit Äther. Nach einigem Stehen, eventl. Animpfen, scheiden sich farblose Krystalle aus, die bei 156–157° schmelzen unter Braunfärbung und Zersetzung. (Ausbeute: 0.4 g.) Sie lösen sich leicht in Benzol, Chloroform, mäßig in Äther, schwer in Petroläther. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich grünlichgelb unter Zersetzung.

0.1139 g Sbst.: 5.8 ccm N (15°, 746 mm).

C₃₅H₃₂ON₂. Ber. N 5.64. Gef. N 5.92.

α, α' -Dibenzoyl- $\alpha, \alpha', \beta, \beta'$ -tetra-*p*-tolyl-tetrazan.

Das Benzoyl-*p*-hydrazotoluol war nach Biehringer und Busch²⁾ dargestellt; es schmolz bei 130° gegen 189°; wir konnten die höher schmelzende Form nur einmal erhalten; trotzdem hatte es die richtige Zusammensetzung.

0.1566 g Sbst.: 0.4572 g CO₂, 0.0926 g H₂O. — 0.1802 g Sbst.: 13.8 ccm N (17°, 741 mm).

C₂₁H₂₀ON₂. Ber. C 79.75, H 6.33, N 8.86.

Gef. > 79.47, > 6.60, > 8.79.

¹⁾ Das α -Acetyl-di-*p*-tolyl hydrazyl ist beständiger als das α -Benzoyl-di-phenyl-hydrazyl.

²⁾ B. 36, 140 [1903].

2 g Benzoylverbindung (Schmp. 130°) werden in 40 ccm kaltem Benzol aufgeschlämmt und auf der Schüttelmaschine mit 20 g Bleidioxyd 1 Stde. geschüttelt. Die weitere Verarbeitung geschieht wie bei Tetraphenyl-dibenzoyl-tetrazan. Zur Reinigung wird ebenfalls aus Benzol und Äther wie oben umkrystallisiert. Man erhält dann zu Drusen vereinigte sternförmige Nadelaggregate, die bei 115° unter Braunfärbung und Zersetzung schmelzen. Die Löslichkeiten sind ähnlich wie oben beschrieben.

Dissoziations-Erscheinungen: Lösungen der Substanz in Chloroform sind hellgrün, zersetzen sich aber äußerst schnell¹⁾; zur Beobachtung verwendet man deshalb besser — wenn auch etwas schwächer dissoziierte — benzolische Lösungen, für die sich im Colorimeter beim Verdünnen die Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes erweisen ließ. Schon gelindes Erwärmen erzeugt starke Vertiefung der grünen Farbe, beim Abkühlen geht sie zurück. Man muß hier besonders schnell arbeiten, da schon kalte Lösungen sich bei kurzem Stehen durch Zersetzung braun färben; aus diesem Grunde sind auch Mol.-Gew.-Bestimmungen hier aussichtslos. Die Lösungen in organischen Solvenzien sind wie die der homologen Acetylverbindung im ersten Augenblick farblos und werden dann sofort grünlich.

0.1280 g Sbst.: 0.3750 g CO₂, 0.0712 g H₂O. — 0.0633 g Sbst.: 5.1 ccm N (18°, 746 mm).

C₄₃H₃₈O₂N₄. Ber. C 80.00, H 6.03, N 8.88.
Gef. » 79.91, » 6.22, » 9.27.

Einwirkung von Triphenyl-methyl auf das Tetrazan.

1 g Tetrazan, 1.6 g Triphenyl-methyl (Überschuß), 70 ccm Benzol läßt man, wie oben beschrieben, ⁵/₄ Stdn. stehen und verarbeitet nach der S. 623 gegebenen Vorschrift weiter. Die nach dem Abdestillieren des Benzols erhaltene gelbe Schmiere wird mit Äther aufgenommen, in dem sich bis auf Peroxyd alles löst. Den Äther läßt man völlig verdunsten, kocht die Schmieren mehrmals mit Petroläther (Sdp. 70—90°) aus, bis fast alles gelöst ist. Die Lösung läßt man langsam abkühlen und filtriert die ausgeschiedenen kugligen Aggregate (A) ab. Die Mutterlaugen engt man durch Verdunstung an der Luft ein; die nach einigen Stdn. sich ausscheidenden Krystallaggregate vermehren sich beim Reiben mit dem Glasstab und längerem Stehenlassen. Dann saugt man ab (B). Die kugligen gelben Aggregate A werden nun mit Petroläther längere Zeit ausgekocht; sie werden zuerst klebrig, dann aber krystallin und weiß. Nach dem Absaugen vereinigt man sie mit (B), löst in wenig siedendem Benzol und verdünnt mit einer Mischung aus gleichen Teilen

¹⁾ Schon im Verlauf einer Minute tritt Verfärbung ein.

Äther und Petroläther. Nach dem Animpfen und einigem Stehen erhält man farblose, abgeschrägte, prismatische Krystalle, die bei 146—147° unter Zersetzung mit schwarzbrauner Farbe schmelzen, nachdem sie sich schon bei 144° schwachrot gefärbt haben. Sie lösen sich langsam, aber reichlich in Benzol, leicht in Chloroform, schwer in Äther, in Petroläther sind sie fast unlöslich. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich unter Zersetzung mit gelbgrüner Farbe.

0.1048 g Sbst.: 4.33 ccm N (15°, 746 mm).

$C_{40}H_{34}ON_2$. Ber. N 5.02. Gef. N 4.92.

79. Stefan Goldschmidt und Konrad Renn: Zweitwertiger Stickstoff: Über das α, α -Diphenyl- β -trinitrophenylhydrazyl.

(IV. Mitteilung über Amin-Oxydation.)

[Aus dem Chem. Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 18. Januar 1922.)

Das Hexaphenyl-tetrazan, das der eine von uns (G.)¹⁾ vor 2 Jahren beschrieb, ist in festem Zustand farblos, in Lösung bei 0° tiefblau. Die Farbe entspricht der fast völligen Dissoziation des Tetrazans in zwei Moleküle Triphenyl-hydrazyl, der stärksten Radikal-Dissoziation, die wir im Gebiete organischer Stickstoff-Abkömmlinge bis jetzt kennen. Aber das blaue Triphenyl-hydrazyl zeichnet sich, wie schon in der vorhergehenden Abhandlung²⁾ erwähnt wurde, durch außerordentlich große Unbeständigkeit aus. Man mußte deshalb versuchen, zu Homologen des Triphenyl-hydrazyls zu gelangen, die beständiger waren, aber dabei ähnliche oder noch weitergehende Dissoziationsverhältnisse aufwiesen. Als Ausgangsmaterial schienen besonders Hydrazine geeignet, die am β -Stickstoffatom in *para*-Stellung substituiert waren, also von folgendem Typ:



Wenn man $R = CH_3, C_2H_5, OCH_3, N(C_2H_5)_2$ setzt, so wäre von Interesse gewesen, ob nach der Dehydrierung zum Hydrazyl eine gleiche Stufenfolge hinsichtlich der Dissoziation festzustellen war, wie sie Wieland bei den Tetraaryl-hydrazinen³⁾ beobachtet hat.

Wir haben versucht, solche noch unbekannte Hydrazine sowohl nach der Synthese von Wieland⁴⁾, wie auch nach der wenig durchsichtigen Synthese von Busch⁵⁾ aufzubauen, allerdings ohne jeden

¹⁾ B. 53, 44 [1920]. ²⁾ S. 616.

³⁾ B. 45, 2600 [1912]; 48, 1078 [1915].

⁴⁾ B. 48, 1121 [1915]. ⁵⁾ B. 40, 2099 [1907].