

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.

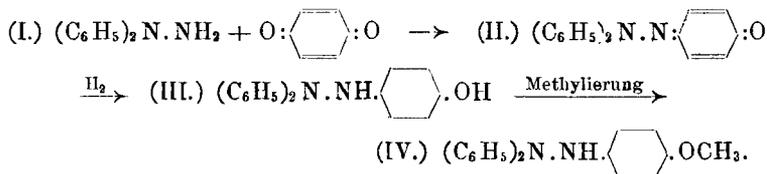
Wir haben versucht, solche noch unbekannte Hydrazine sowohl nach der Synthese von Wieland⁴⁾, wie auch nach der wenig durchsichtigen Synthese von Busch⁵⁾ aufzubauen, allerdings ohne jeden

¹⁾ B. 53, 44 [1920]. ²⁾ S. 616.

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

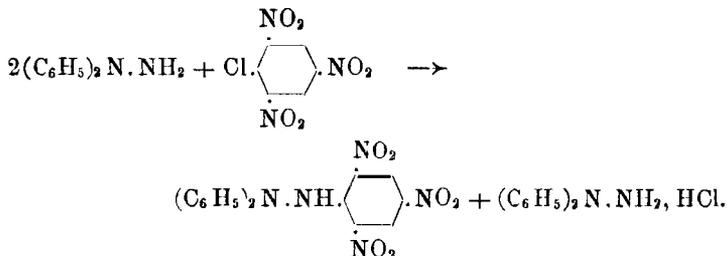
⁴⁾ B. 48, 1121 [1915]. ⁵⁾ B. 40, 2099 [1907].

Erfolg. Wir haben zwar die Hydrazine manchmal nachweisen, jedoch nie in kristallisierter Form erhalten können. Auch andere Versuche, auf dem Wege der Stickstoff-Stickstoff-Paarung eine neue Synthese tertiärer Hydrazine zu bewerkstelligen, waren ebenso erfolglos. Wir beabsichtigten dann, ausgehend vom *asymm.* Diphenyl-hydrazin, unser Ziel zu erreichen. Unser Weg sollte folgender sein:



Es ist uns die Kombination von Chinon und Diphenyl-hydrazin zu Chinon-diphenylhydrazon (II.) gelungen, auch die Reduktion zur Leukostufe (III.) ließ sich ausführen; aber die Methylierung der Leukostufe blieb auf verschiedenen Wegen erfolglos.

Unser Ziel erreichten wir erst, als wir Diphenyl-hydrazin mit Trinitro-chlor-benzol¹⁾ kombinierten. Wir erhielten so das α,α -Diphenyl- β -trinitrophenyl-hydrazin:

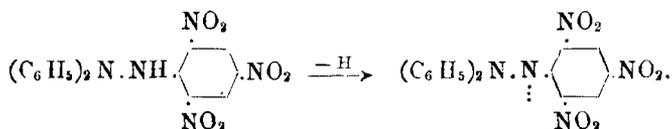


Das Hydrazin ist ein prächtig kristallisierender, gelbroter Körper, der sich gerade entgegengesetzt den Erwartungen, die man nach den Erfahrungen Wielands bei den Tetraaryl-hydrazinen hegen konnte, außerordentlich leicht dehydrieren läßt.

Schüttelt man eine Lösung des Hydrazins in Benzol oder Chloroform kurze Zeit mit Bleidioxid, so färbt sie sich tief violett wie Lösungen von Kaliumpermanganat. Beim Einengen der violetten Lösung im Vakuum erhält man oft $\frac{1}{2}$ cm große, schwarzviolette, metallisch schimmernde Krystalle, die wiederum Kaliumpermanganat zum Verwechseln ähnlich sehen. Diese Krystalle lösen sich in organischen Solvenzien mit tief violetter Farbe. Die Dehydrierung

¹⁾ Tertiäre Hydrazine haben auch M. Giua und F. Cherchi aus *asymm.* disubstituierten Hydrazinen und Trinitro-anisol dargestellt: G. 49, II 15? [1920]

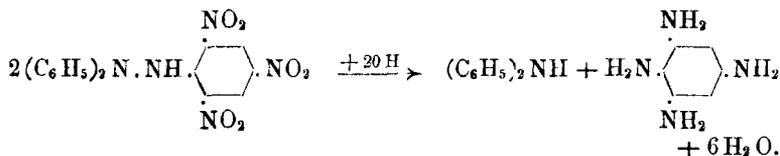
entspricht also der Überführung des Hydrazins in das völlig monomolekulare Hydrazyl:



Wir haben hier das Analogon des Schlenkschen Tri-biphenyl-methyls¹⁾ in der Stickstoff-Reihe vor uns.

Das neue Hydrazyl zeichnet sich im Gegensatz zu anderen bekannten Derivaten des zweiwertigen Stickstoffs²⁾ durch große Beständigkeit aus, so daß es leicht gelungen ist, den Beweis der völligen Monomolekularität in Lösungen durch Molekulargewichts-Bestimmung zu führen. Diese Lösungen zeigen beim Abkühlen mit Äther-Kohlensäure keinerlei Farbaufhellung, so daß auch bei dieser tiefen Temperatur die Dissoziation unverändert besteht.

Wir hatten wegen der großen Beständigkeit des neuen Hydrazyls zuerst Zweifel an der Konstitution unseres Hydrazins, haben aber durch Reduktion mit Zinnchlorür in Äther die Formel einwandfrei beweisen können. Wir erhielten dabei die 2 Spaltstücke Diphenylamin und Tetramino-benzol; das Diphenylamin ließ sich durch seinen Schmelzpunkt und als Nitrosamin, das Tetramino-benzol³⁾ durch Kondensation mit Benzil und Oxydation mit Ferrichlorid charakterisieren:



Wenn das Hydrazyl in Lösungen recht beständig ist, so erweist es seine Radikal-Eigenschaften andererseits durch seine große Reaktionsfähigkeit: Es führt Hydrochinon in Chinon über und wird dabei selbst zum Hydrazin⁴⁾ reduziert. Der Farbumschlag ist so scharf, daß man Hydrazyl-Lösungen mit Hydrochinon-Lösungen bekannten Gehalts titrieren kann. Das Chinon ließ sich außerdem nach Willstätter⁵⁾ nochmals titrieren:

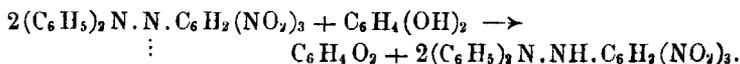
¹⁾ A. 372, 1 [1910].

²⁾ Wieland, B. 45, 2600 [1912]; 48, 1078 [1915] — Goldschmidt, B. 53, 44 [1920]; siehe auch vorhergehende Abhandlung.

³⁾ B. 30, 541 [1897].

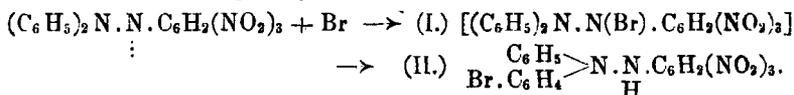
⁴⁾ Über analoge Reduktion des Triphenyl-hydrazyls: B. 53, 55 [1920].

⁵⁾ B. 42, 2165 [1909].



Damit ist zugleich der lückenlose Konstitutionsbeweis des neuen Hydrazyls geschlossen.

Halogen wirkt sofort auf das Hydrazyl; mit chloroformischen Bromlösungen kann man feststellen, daß ein Molekül Hydrazyl ein Atom Brom verbraucht. Man sollte ein am Stickstoff durch Brom substituiertes Hydrazin (I.) erwarten. Unter den Bedingungen der Einwirkung aber wandert das Brom an Kohlenstoff¹⁾ (II.); dies läßt sich erweisen dadurch, daß der neue Körper wieder zu einem Radikal dehydrierbar ist, sowie durch reduzierende Spaltung. Man erhält hierbei ein noch unbekanntes, wahrscheinlich in *para*-Stellung substituiertes Brom-diphenylamin und Tetramino-benzol.



Bemerkenswert ist hierbei die sonst wohl nicht bekannte Wanderung des Bromatoms vom Stickstoff in einen am anderen Hydrazin-Stickstoffatom haftenden Benzolkern.

Im Gegensatz zu anderen bekannten Radikalen²⁾ des zweiwertigen Stickstoffs vereinigt sich das neue Radikal nicht mehr mit Stickoxyd; läßt man das Radikal bei der Temperatur von siedendem Toluol auf Tetraphenyl-hydrazin, das hier eben in Diphenylstickstoff zu dissoziieren beginnt³⁾, einwirken, so verbrauchen zwei Moleküle Hydrazyl ein Molekül Tetraphenyl-hydrazin, wie man durch Verschwinden der violetten Farbe leicht feststellen kann. Aber es entsteht nicht, wie wir erwarteten, das Vereinigungsprodukt der beiden Radikale, sondern das Hydrazyl wirkt unter Rückbildung des Hydrazins dehydrierend, indem es das Tetraphenyl-hydrazin in *N,N'*-Diphenyl-dihydrophenazin⁴⁾, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{<} \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{>} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ überführt. Auf Phenole und Amine wirkt das Radikal ebenfalls dehydrierend, wir haben die dabei entstehenden Produkte noch nicht untersucht⁵⁾.

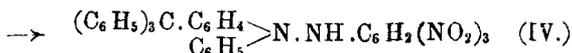
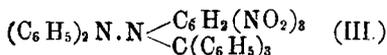
¹⁾ Vielleicht entstehen dabei kleine Mengen Bromwasserstoff; über analoge Umlagerung von Halogen-aminen s. Ca. Haway, Soc. 17, 797, 1047 [1903]. — Goldschmidt, B. 46, 2733 [1913].

²⁾ Wieland, l. c.; Goldschmidt, l. c. ³⁾ Wieland, A. 331, 206 [1911].

⁴⁾ Wieland und Lecher, A. 392, 156 [1912].

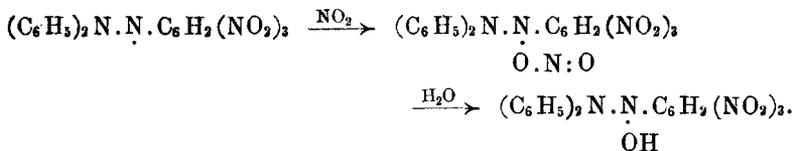
⁵⁾ Mit Diphenylamin konnten wir in der Kälte als Reaktionsprodukt Tetraphenyl-hydrazin durch seine Reaktionen nachweisen, aber noch nicht kristallisiert erhalten.

Auch mit Triphenyl-methyl setzt sich unser Hydrazyl um; als Reaktionsprodukt haben wir einen Körper isolieren können, dem zwar die Zusammensetzung eines Kombinationsprodukts von folgender Formel zukommt (III.). Aber diese entspricht nicht dem Verhalten, der Triphenyl-methyl-Rest muß gewandert sein; denn der neue Körper läßt sich wiederum zu einem violetten Radikal oxydieren; er ist also wohl als ein Derivat des Tetraphenyl-methans anzusprechen. Die Wanderung des Triphenyl-methyl-Restes (IV.) wäre dann analog, wie sie auch Wieland¹⁾ nachgewiesen hat:



Aber neben dieser Reaktion muß noch eine Dehydrierung des Triphenyl-methyls stattgefunden haben; denn wir finden in der Reaktionsmasse einen beträchtlichen Teil unseres Hydrazyls als Hydrazin wieder; das Dehydrierungsprodukt des Triphenyl-methyls selbst allerdings zu fassen, ist uns bis jetzt noch nicht gelungen.

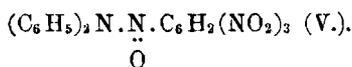
Von besonderem Interesse ist auch die Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf unser Radikal. Es reagiert damit prompt unter Gelbfärbung der Lösung. Dampft man diese im Vakuum ab, so erhält man eine schön krystallisierende Substanz, die aber nach der Analyse kein Stickstoffdioxyd aufgenommen hat, sondern nur durch einen Mehrgehalt an OH gegenüber dem Radikal sich auszeichnet. Seine Eigenschaften zwingen wohl, ihm die Formel eines Oxy-hydrazins, einer bis jetzt noch nicht bekannten Körperklasse, beizulegen. Seine Entstehung wäre dann wohl folgendermaßen zu formulieren:



Wir stützen die Formulierung vorläufig auf folgende Tatsachen: Die Verbindung ist eine Säure, sie löst sich in Carbonat mit roter Farbe, völlig verschieden von unserem Hydrazin. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür konnten wir weder Diphenylamin noch Tetraminobenzol erhalten, wahrscheinlich entstehen cyclische Körper. Auch *p*-Oxy-diphenylamin war nicht nachzuweisen, das hätte entstehen müssen, wenn die OH-Gruppe vom Stickstoff in einen Benzolkern gewandert wäre. Bei der Oxydation entsteht ein neuer in Lösungs-

¹⁾ B. 52, 896 [1919].

mitteln mit kirschroter Farbe löslicher Körper, der sich von unserem Radikal außer durch die Farbverschiedenheit noch dadurch unterscheidet, daß er mit Brom nur träge und allmählich reagiert. Er ist also wohl als ein Radikal mit vierwertigem Stickstoff (V.) anzusprechen, als ein Abkömmling des Diphenyl-stickoxyds¹⁾ von Wieland, und ist ebenso beständig wie das Dinitro-diphenylstickoxyd.



Dieser sehr merkwürdige und theoretisch interessante Reaktionsverlauf bedarf natürlich noch weiterer experimenteller Belege; er eröffnet aber zugleich einen Weg zur Bearbeitung der Oxy-hydrazine, dessen Begehung in Angriff genommen ist.

Das Hydrazyl wird bei längerem Stehen am Licht verändert; es entfärbt sich unter Rückbildung von Diphenyl-trinitrophenyl-hydrazin, andere Produkte konnten wir noch nicht isolieren. Gegen Sauerstoff ist es, wie schon die Darstellung beweist, unempfindlich. Hierdurch wird eine Formulierung mit dreiwertigem Kohlenstoff, zu der man etwa durch die Wanderung von Triphenyl methyl oder Brom gelangen könnte, ausgeschlossen.

Die Hydrazyle und das Thiele-Wernersche Prinzip.

Thiele²⁾ und später Werner³⁾ haben die Existenz der freien Triaryl-methyle durch die besonders starke Beanspruchung erklärt, die die Methan-Valenzen durch die drei Aryl-Gruppen erfahren. In besonders klarer Form hat Werner diese Überlegungen im wechselnden Affinitätswert einfacher Bindungen ausgedrückt und durch experimentelles Material zu stützen versucht. Im Anschluß daran spricht man dann von der Affinitätsbeanspruchung bestimmter Radikale, z. B. des Triphenyl-methyls, Anschauungen, die besonders von Schmidlin⁴⁾, Skraup⁵⁾, Meerwein⁶⁾ und anderen⁷⁾ verwendet und ausgebaut wurden. Die leichte Dehydrierbarkeit des Triphenyl-hydrazins und vor allem die Existenz des fast monomolekularen Triphenyl-hydrazyls standen, worauf schon früher hingewiesen⁸⁾ wurde, in

¹⁾ Wieland und Offenbacher, B. 47, 2113 [1914]. — Wieland und Roth, B. 53, 210 [1920].

²⁾ A. 319, 134 [1901].

³⁾ B. 39, 1278 [1906]. ⁴⁾ Schmidlin, Triphenylmethyl.

⁵⁾ A. 419, 1. ⁶⁾ A. 419, 121.

⁷⁾ Staudinger, A. 384, 38. — Pfeiffer, A. 383, 92.

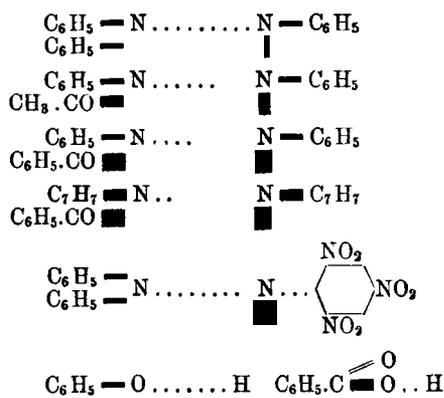
⁸⁾ B. 53, 48 [1920].

merkwürdigem Gegensatz zu diesen Anschauungen, denen übrigens in der Reihe der Tetraaryl-hydrazine schon das Tetrabiphenyl-hydrazin von Wieland (es zeigt entgegen den Erfahrungen in der Kohlenstoff-Reihe viel geringere Dissoziationsneigung als das Tetraphenyl-hydrazin) sich nicht fügt. Die in dieser und der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Hydrazyle zeigen erneut,⁵ daß zur Erklärung ihrer Dissoziationsstärke diese Anschauungen nicht herangezogen werden können. Einige Beispiele mögen das beleuchten.

Die Reihenfolge der bis jetzt bekannten Tetrazane, geordnet nach ihrer Dissoziationsstärke, ist folgende:

α, α' -Diacetyl-tetraphenyl-tetrazan < α, α' -Dibenzoyl-tetraphenyl-tetrazan < α, α' -Diacetyl-tetra-*p*-tolyl-tetrazan < α, α' -Dibenzoyl-tetra-*p*-tolyl-tetrazan < Hexaphenyl-tetrazan < α, α -Diphenyl- β -trinitrophenyl-hydrazyl.

Vergleichen wir damit die Valenzverteilung, wie sie sich unter Benützung obiger Anschauungen gestalten würde¹⁾:



Wir sehen, daß der Hydrazin-Wasserstoff im Triphenyl-hydrazin keinesfalls beweglich sein sollte. Weiterhin sollte sich — wenigstens qualitativ beim Vergleich der einzelnen Hydrazyle — Folgendes ergeben: Die Benzoesäure ist eine stärkere Säure als Phenol, die Ablösungsarbeit des Wasserstoffatoms der OH-Gruppe ist bei der Benzoesäure kleiner als bei Phenol, kleiner als bei der Essigsäure (Essigsäure hat kleinere Dissoziationskonstante als Benzoesäure). Man muß also, wie in der Tabelle angedeutet, eine Abnahme der Dissoziation vom Triphenyl-hydrazyl zum α -Benzoyl-diphenylhydrazyl erwarten; der Versuch zeigt, daß der Abfall sogar sehr stark ist. Dann müßte aber auch die Dissoziation zunehmen von der Benzoylverbindung²⁾ zur Acetylverbindung. Die obenstehende Dissoziationsreihe ergibt das Umgekehrte.

¹⁾ Dicke Striche bedeuten starke Beanspruchung; verschiedene Stärke der Striche bedeutet qualitativ vergleichende Beanspruchung; Punkte bedeuten schwächere Beanspruchung, ausgedrückt durch abnehmende Zahl. Diese Art der Darstellung siehe Schmidlin, Triphenylmethyl.

²⁾ Da die Benzoyl-phenyl-imido-Gruppe weniger Affinität beansprucht als die Acetyl-phenyl-imido-Gruppe.

Ersatz der beiden Phenylgruppen im Diphenyl- α -benzoyl-hydrazyl durch Tolygruppen und andere Aryle sollte die Dissoziationsfähigkeit des Hydrazyls nicht verändern. Das ergibt folgende Überlegung: die Tolygruppe z. B. beansprucht mehr Affinität als die Phenylgruppe; also benötigt die Benzoyl-*p*-tolyl-imido-Gruppe weniger Affinität zur Absättigung als die Benzoyl-phenyl-imido-Gruppe; andererseits benötigt die Tolygruppe am zweiten Hydrazin-Stickstoff um den gleichen Betrag mehr an Affinität. Der für die dritte Valenz übrig bleibende Teil bleibt also unverändert. Der Versuch stimmt nicht überein.

Auch die Existenz des monomolekularen Diphenyl-trinitrophenyl-hydrazyls entspricht nicht den Überlegungen, die sich folgendermaßen gestalten müßten: Im Pikramid sind die an Amidstickstoff gebundenen Wasserstoffatome sehr unbeweglich. Dagegen läßt sich der Stickstoff leicht vom Kohlenstoff trennen. Ersetzt man eines dieser unbeweglichen Wasserstoffatome durch die wenig Affinität beanspruchende Diphenyl-imido-Gruppe, so ist ein äußerst schwer dehydrierbares Hydrazin zu erwarten. Im Versuch kommen wir zum monomolekularen Hydrazyl, zum äußerst leicht dehydrierbaren Hydrazin¹⁾.

Diese Beispiele beleuchten zur Genüge die Tatsache, daß man von einer bekannten Affinitätsbeanspruchung von Radikalen²⁾, im Gebiete der Hydrazyle jedenfalls, nicht sprechen kann. Diese, besonders das Diphenyl-trinitrophenyl-hydrazyl, gehorchen auch nicht den Gesetzmäßigkeiten, die Wieland für die Dissoziation der Tetraaryl-hydrazine festgestellt hat.

Wohl lassen sich auch bei den Hydrazylen bereits Anzeichen gewisser Gesetzmäßigkeiten beobachten; allein man wird um so vorsichtiger mit ihrer Aufstellung sein müssen, als gerade die vorliegenden Untersuchungen gezeigt haben, wie eng umschrieben oft deren Gültigkeitsbereich ist. Die Frage wird daher erst zu erörtern sein, wenn die Zahl der bekannten Hydrazyle sich vermehrt hat.

Beschreibung der Versuche.

Benzochinon-diphenylhydrazon.

Zur Lösung von 1.84 g (1 Mol.) *asymm.* Diphenyl-hydrazin in 10 ccm Essigester und 1 ccm Eisessig gibt man unter Kühlung

¹⁾ Im Zusammenhang damit ist das Isomere Hydrazin $(\text{O}_2\text{N})_3\text{C}_6\text{H}_5 > \text{N}$. $\text{NH.C}_6\text{H}_5$ von besonderem Interesse; wir sind mit dessen Untersuchung beschäftigt; indes haben wir bereits qualitativ festgestellt, daß es kein dissoziierendes Tetrazen liefert.

²⁾ Über ähnliche Erfahrungen bei der Elektrolyse quaternärer Ammoniumverbindungen (leichte Abtrennung von Phenyl) s. B. Emmert, B. 42, 1507 [1909]; s. a. v. Braun, B. 49, 501 [1916].

mit Kältemischung allmählich eine Lösung von 1.08 g (1 Mol.) Chinon in 15 ccm Essigester. Nach ungefähr $\frac{1}{4}$ Stde. beginnt eine lebhaftere Stickstoff-Entwicklung, die auch durch stärkere Kühlung nicht zu umgehen ist. Man läßt über Nacht stehen und saugt vom abgetrennten Chinhydron ab. Das rotbraune Filtrat wird mit Wasser, dann mit Sodalösung und schließlich wieder mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und auf dem Wasserbad eingengt. Bei allmählichem Verdunsten des Essigesters scheiden sich dann große Platten mit blaurotem Oberflächenglanz aus, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol bei 136° schmelzen und rein sind (Ausbeute 1 g). Sie sind schwer löslich in Äther, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff, leicht in warmem Benzol und Alkohol.

Die Verbrennung stieß auf unerwartete Schwierigkeiten; richtige Werte erhielten wir erst, als wir über Kaliumbichromat und 5 Stdn. im feuchten Sauerstoff-Strom verbrannten. Die Stickstoff-Bestimmung lieferte weder nach Dumas noch nach Kjeldahl richtige Werte.

0.1355 g Sbst.: 0.3925 g CO_2 , 0.0645 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{ON}_2$. Ber. C 78.80, H 5.14.

Gef. > 79.02, > 5.33.

Wegen der mangelhaften Verbrennung hielten wir den Konstitutionsbeweis für nötig: Wir haben die Verbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert und erhielten als Spaltstücke Diphenylamin und *p*-Amino-phenol, die als Nitrosamin, das letztere durch Oxydation zu Chinon und Farbreaktionen nachgewiesen wurden.

Lenko-Stufe.

Man sättigt die Aufschlammung von 0.25 g Sbst. in 10 ccm Alkohol mit Ammoniakgas und leitet dann Schwefelwasserstoff ein, wobei sich allmählich alles löst und Entfärbung eintritt. Auf Zusatz von Wasser fällt dann das Reduktionsprodukt in kleinen weißen Nadelchen aus, die mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet werden.

Sie sind in Alkohol und Äther leicht löslich, schwer in Benzol und Petroläther. In trockenem Zustand an der Luft ziemlich beständig, wird die Substanz in Lösung schnell zum Hydrazon zurückoxydiert, besonders in Alkohol. Alkali beschleunigt die Reaktion. Sie liefert weder mit Essigsäure-anhydrid eine Acetylverbindung, noch läßt sie sich mit Diazomethan oder Dimethylsulfat oder Jodmethyl methylieren.

α, α -Diphenyl- β -trinitrophenyl-hydrazin.

Man löst 3.68 g (2 Mol.) *asymm.* Diphenyl-hydrazin in wenig Chloroform und gibt dazu die Lösung von 2.84 g (1 Mol.) Pikrylchlorid in Chloroform. Unter Rotbraunfärbung und starker Erwärmung tritt Abscheidung von Diphenylhydrazin-chlorhydrat ein.

Man läßt einige Zeit stehen, saugt vom Chlorhydrat ab, engt das rotbraune Filtrat auf etwa 15 ccm ein und versetzt heiß mit dem doppelten Volumen siedenden Alkohols. Beim Erkalten scheiden sich 3 g Hydrazin in völlig reinem Zustand aus. Die Mutterlauge ergibt noch weitere 0.7 g (Ausbeute: 3.7 g gegen 3.9 g der Theorie).

Zur Analyse krystallisiert man aus Essigester oder Eisessig um, aus denen die Substanz in laugen, abgeschragten Prismen krystallisiert. Sie schmilzt bei 172—173° unter Zersetzung und Bildung braunschwarzer Dämpfe, nachdem vorher schon Sintern und Schwarzfärbung eingetreten ist.

In Äther, Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff ist der Körper schwer löslich, auch in der Siedehitze, ziemlich leicht in Benzol, leicht in Chloroform, schwer in der Kälte in Eisessig und Essigester, reichlich dagegen in den siedenden Lösungsmitteln. Gegen Eisessig ist das Hydrazin unempfindlich; durch ätherische Salzsäure werden Lösungen nicht verändert; man kann dies nach der Entfernung der Salzsäure durch die charakteristische Oxydationsfarbe mit Bleidioxid feststellen. Dagegen tritt durch konz. Schwefelsäure Zersetzung ein; das Hydrazin löst sich zuerst grünlich; beim Stehen wird die Lösung blaugrün. Beim Verdünnen mit Wasser verschwindet die Farbe unter Abscheidung brauner Flocken. Gelbrote Lösungen des Hydrazins in Alkohol werden durch Ätzalkali oder Ammoniak, Natriumcarbonat unter Salzbildung braunschwarz. Durch Ansäuern wird unverändertes Hydrazin regeneriert.

Kochen in toluolischer Lösung verändert das Hydrazin nicht; dagegen färben sich Lösungen in Benzoesäureester beim Kochen rasch blaurot (Radikal-Bildung); längeres Kochen zerstört unter Braunfärbung.

0.1529 g Sbst.: 0.3077 g CO₂, 0.0477 g H₂O. — 0.1677 g Sbst.: 25.9 ccm N (19°, 749 mm).

C₁₈H₁₈O₆N₅. Ber. C 54.7, H 3.3, N 17.7.
Gef. » 54.9, » 3.49, » 17.79.

Reduktion des Diphenyl-trinitrophenyl-hydrazins.

Zu 1 Mol. Hydrazin, das in Äther aufgeschlämmt ist, gibt man 12—13 Mol. Zinnchlorür und sättigt unter öfterem Umschütteln mit Salzsäuregas. Die gelbrote Farbe wird allmählich hellgelb, das Hydrazin löst sich. Gleichzeitig scheidet sich ein hellgelber Niederschlag ab. Beim Stehen über Nacht entfärbt sich die Lösung völlig. Dann saugt man vom Niederschlag ab, schüttelt das Filtrat mit viel Natronlauge durch, wäscht und trocknet mit Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhält man ziemlich reines Diphenyl-

amin, das durch seinen Schmelzpunkt und als Nitrosamin charakterisiert wurde.

Der abgesaugte Niederschlag enthält noch Zinn und wird zur Entfernung desselben allmählich in verd. Salzsäure eingetragen, in der sich Stanniol befindet. Durch Erwärmen auf 40—50° und häufiges Umschütteln vervollständigt man die Entzinnung innerhalb 2 Stdn. Dann filtriert man ab, leitet gasförmige Salzsäure ein, bis sich das salzsaure Tetramino-benzol in weißen Nadeln abscheidet. Es ließ sich identifizieren¹⁾ durch Kondensation mit Benzil — der entstehende Körper schmolz bei 256° (Lit. 260°) — und durch Zusammenbringen mit Eisenchlorid in wäßriger Lösung, wobei sich stahlblaue Nadelchen abschieden.

α, α -Diphenyl- β -trinitrophenyl-hydrazyl.

6 g Hydrazin werden in 90 ccm trockenem, reinem Chloroform gelöst und mit 70 g Bleidioxyd, 5 g geglühtem Natriumsulfat 1 Side. geschüttelt. Die schon nach kurzem Schütteln tiefviolette Lösung wird vom Bleischlamm abgesaugt; das Chloroform wird dann im Vakuum zum großen Teil abdestilliert und der Rückstand mit dem doppelten Volumen Äther versetzt.

Die nach mehrstündigem Stehen, manchmal $\frac{1}{2}$ cm langen, violett schwarzen Prismen werden abgesaugt und mit Äther gewaschen (Ausbeute 5.3 g). Die Verarbeitung der Mutterlauge liefert noch weitere 0.3 g. Zur Reinigung werden die Permanganat-ähnlichen Krystalle, in wenig heißem Chloroform gelöst und mit Äther versetzt, einige Stunden stehen gelassen,

Der Körper ist leicht löslich in Chloroform, schwer in Benzol, sehr schwer in Äther und besonders in Alkohol. In allen Lösungsmitteln löst er sich mit derselben violetten Farbe wie Permanganat, nur die ätherische Lösung hat einen mehr schmutzig roten Ton.

Lösungen des Radikals in Toluol lassen sich ohne sichtbare Veränderung 7—8 Min. zum Sieden erhitzen. In siedendem Xylol tritt schon nach 5 Min. merkliche Zersetzung ein, die erst nach langer Zeit beendet ist, wobei die violette Farbe des Radikals allmählich der gelbroten des Hydrazins Platz macht. Noch schneller (1—2 Min.) zeigen Lösungen in Benzoesäure-ester beim Sieden Zersetzungserscheinungen.

In Eisessig löst sich das Radikal mit der ihm eigenen Farbe; die Lösung ist in der Kälte längere Zeit beständig, beim Erwärmen wird sie schnell rotbraun. In konz. Schwefelsäure löst es sich wie das Hydrazin. Ätherische Salzsäure entfärbt Lösungen desselben fast augenblicklich. Durch Ätzalkali und Ammoniak färben sich alkoholische Lösungen dunkelbraun wie das Hy-

¹⁾ B. 30, 541 [1897].

drazin; dieses läßt sich nach dem Ansäuern mit Salzsäure in bekannter Weise durch seine Oxydationsfähigkeit nachweisen.

0.2 g Hydrazyl wurden in sehr viel peroxyd-freiem Äther gelöst und der Oktobersonne ausgesetzt. Nach 3 Tagen war die Farbe der Lösung über schmutzigrot nach rotgelb übergegangen. Lösungen, im diffusen Tageslicht des Laboratoriums aufbewahrt, behielten nach 5 Wochen noch ihre eigentümliche Farbe.

Aus der belichteten Lösung wurde der Äther abdestilliert; das restierende Öl erstarrte beim Verreiben mit Alkohol. Zur Reinigung wurde es aus Benzol-Alkohol umkrystallisiert und zeigte dann den Schmp. 172° des Hydrazins. Mischprobe zeigte keine Depression. Mit Bleisuperoxyd ergaben Lösungen die charakteristische Farbe des Hydrazyls. Von der Aufarbeitung des anderen Spaltstückes wurde zunächst abgesehen.

0.1513 g Sbst.: 0.3082 g CO₂, 0.0441 g H₂O. — 0.1221 g Sbst.: 19.1 ccm N (20°, 746 mm).

C₁₈H₁₂O₆N₅. Ber. C 51.82, H 3.05, N 17.77.

Gef. » 54.66, » 3.26, » 17.9.

Mol.-Gew.-Bestimmung. Gefrierpunkts-Erniedrigung in Nitro-benzol: 23.5 g Nitro-benzol. I. 0.1388 g Sbst.: $\Delta = 0.124^\circ$. — II. 0.3266 g Sbst.: $\Delta = 0.289^\circ$; 24 Stdn. $\Delta = 0.320^\circ$; 72 Stdn. $\Delta = 0.340^\circ$; 96 Stdn. $\Delta = 0.379^\circ$. Mol.-Gew. Ber. 394. Gef. I. 333, II. 336, 1 Tag 304, 3 Tage 286, 4. Tag 256.

Der etwas niedrige Wert der Bestimmung führt sich wohl auf beginnende Zersetzung zurück; dies erweisen die mit der Zeit fallenden Werte.

Titration mit Hydrochinon: 0.3351 g Hydrazyl wurden in 300 ccm Äther gelöst und hierzu alkoholische Hydrochinon-Lösung zulließen lassen, die im Liter 5.951 g enthielt. Bis zum Farbumschlag nach gelbrot wurden verbraucht 18.8 ccm; ber. 19.6 ccm. Das Chinon wurde dann nochmals nach Willstätter¹⁾ bestimmt. Man gab einen Überschuß von Hydrochinon, ferner angesäuerte Jodkalium-Lösung und überschüssiges, gemessenes $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat zu. Das unverbrauchte Thiosulfat wurde mit Jod zurücktitriert. Zugegeben 34.12 ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat; verbraucht 12.19 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung, Chinon ber. 0.1184 g, gef. 0.1145 g.

Die ätherische Schicht der Titration wurde getrocknet, der Äther bis auf einen kleinen Rest abdestilliert. Bei der freiwilligen Verdunstung erhielt man 0.8 g roter Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform-Alkohol den Schmp. 172° hatten und bei der Mischprobe mit dem Hydrazin keine Erniedrigung zeigten.

Einwirkung von Stickoxyd auf das Hydrazyl.

In eine Chloroform-Lösung des Hydrazyls wurde in früher beschriebener Weise 2 Stdn. Stickoxyd eingeleitet. Die Farbe blieb hierbei völlig ungeändert.

¹⁾ B. 42, 2165 [1919].

Einwirkung von Brom auf das Radikal.

2 g Radikal (1 Mol.) in Chloroform gelöst werden allmählich mit einer Lösung von 0.4 g Brom ($\frac{1}{2}$ Mol.) in Chloroform versetzt. Die Reaktion geht unter ziemlich starker Erwärmung vor sich. Das Ende der Reaktion erkennt man auch in konz. Lösung an dem Farbumschlag. (Ein Überschuß von Brom ist zu vermeiden, da sonst Bildung höher substituierter Körper unter Bromwasserstoff-Entwicklung eintritt, die die Reinigung später erschweren.) Die rote Lösung wird auf dem Wasserbade eingeengt und mit Alkohol versetzt. Beim Erkalten scheiden sich nadelförmige Krystalle aus, die abgesaugt werden. Durch Umkrystallisieren aus Chloroform erhält man die Substanz in haarfeinen Nadelchen, die bei 179—180° unter Zersetzung schmelzen, nachdem sie einige Grade zuvor unter Sintern dunkel geworden sind. Sie sind fast unlöslich in Äther, Alkohol und Petroläther, schwer in Benzol und Essigester, sehr leicht in Pyridin und Aceton, leicht in warmem Chloroform, ebenso in heißem Eisessig, mäßig in kaltem. Im übrigen gleichen die Eigenschaften der bromfreien Muttersubstanz; wie diese läßt sich die Substanz durch Bleidioxid oxydieren.

I. 0.1385 g Sbst.: 0.2325 g CO₂, 0.0340 g H₂O. — II. 0.2291 g Sbst.: 0.0388 g Hg Br. — III. 0.1576 g Sbst.: 20.45 ccm N (20°, 749 mm).

C₁₃H₁₂O₆N₅Br. Ber. C 45.58, H 2.55, N 14.8, Br 16.86.

Gef. » 45.80, » 2.75, » 14.9, » 16.50.

Zur Konstitutionsermittlung wurde das Hydrazin wie die Muttersubstanz reduziert; jedoch ist Stehen über Nacht unerlässlich. Niederschlag und Filtrat wurden wie bei der Muttersubstanz weiterverarbeitet. Der Niederschlag wurde als salzsaures Tetramino-benzol wie oben identifiziert. Aus dem Filtrat verblieb nach dem Abdunsten ein Öl, das beim Verreiben mit 80-proz. Methylalkohol erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus 80-proz. Methylalkohol erhielt man weiße Nadeln, die bei 64° schmolzen. Sie sind bromhaltig, leicht löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Äther, Benzol, Chloroform, schwer in verdünntem Eisessig und 80-proz. Methylalkohol in der Kälte. Mit konz. Schwefelsäure und Nitrit färben sie sich blau wie Diphenylamin.

0.1747 g Sbst.: 7.9 ccm N (13°, 747 mm).

C₁₂H₁₀NBr. Ber. N 5.64. Gef. N 5.30.

Einwirkung von Tetraphenyl-hydrazin auf das Radikal.

In 30 ccm siedendes Toluol wurde langsam die Lösung von 1 g Tetraphenyl-hydrazin (1 Mol.) und 2.34 g Radikal (2 Mol.) in 100 ccm

Toluol eingetropft¹⁾. Die violette Farbe des Radikals macht beim Eintropfen bald einer braungelben Platz. Nachdem alles eingetropft war, destillierte man das Benzol im Vakuum ab. Der noch flüssige Rückstand erstarrt bei der Kühlung mit Eis größtenteils unter Ausscheidung von Hydrazin. Dieses wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen (2 g). Nach dem Umkrystallisieren wurde es durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert.

Zur Mutterlauge tropft man, nachdem sie mit etwas Benzol verdünnt ist, vorsichtig benzolische Bromlösung, bis sich Bromwasserstoff-Entwicklung bemerkbar macht (von geringen Mengen Hydrazin!). Hierbei scheidet sich ein Bromid als tiefgrünes Öl aus, das beim Abkühlen erstarrt und nach dem Abpressen auf Ton ein schwarzgrünes Pulver darstellt. Dieses löst sich in Chloroform mit tiefgrüner Farbe, schwerer in Alkohol, gar nicht in Äther wie *N,N'*-Diphenyldihydrophenazin²⁾. Zur Gewinnung des Dihydrophenazins wurde nach Wieland²⁾ in alkoholischer Suspension mit Zinkstaub und Eisessig reduziert und weiter verarbeitet. Den Rückstand zog man mit Benzol aus und fällte mit Alkohol. Nach Wiederholung des Verfahrens schmolz die graugrüne Substanz bei 169—174° (Wieland 172—175°).

Einwirkung von Stickstoffdioxid auf das Radikal.

In eine Lösung von 5 g Hydrazyl in 200 ccm reinem, trockenem Benzol wurde sorgfältigst getrocknetes Stickstoffdioxid eingeleitet, das aus nitrosen Gasen durch Vereinigung mit Sauerstoff erhalten war. Nachdem die Farbe in gelbrot umgeschlagen war, wurde das Benzol im Vakuum abdestilliert, bis sich die Substanz abschied. Zur Reinigung wurde sie aus einer Mischung von 40% Essigester und 60% Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt so große, rote Spieße mit blauem bis blauschwarzem Oberflächenschimmer, die unscharf bei 156—157° unter Zersetzung schmolzen, nachdem schon bei 145° Sinterung und Dunkelfärbung eingetreten war. Aus der Mutterlauge erhält man durch Stehen noch eine kleine Ausbeute.

Aus Eisessig umkrystallisiert, enthält die Substanz Krystall-Eisessig, der auch durch mehrtägiges Erhitzen im Vakuum auf 79° nicht völlig zu entfernen war. Sie ist spielend löslich in Aceton und Essigester, leicht in Nitrobenzol, ziemlich schwer auch in warmem Chloroform, schwer in Benzol, Äther, Methyl-, Äthylalkohol und Tetra-

¹⁾ Man kann auch so verfahren, daß man in die siedende Radikal-Lösung das Tetraphenylhydrazin eintropft; wir erachten obige Anordnung für zweckmäßiger.

²⁾ A. 381, 206 [1911].

chlorkohlenstoff, ganz unlöslich in Petroläther. Mit konz. Schwefelsäure färbt sie sich gelb, dann olivgrün und schließlich braunrot (Unterschied vom Hydrazin). Ätznatron und Soda färbt die alkoholische Lösung leuchtend braunrot, nach dem Ansäuern enthält die Lösung wieder Hydrazin. Beim Erhitzen im Reagenrohr ist Entwicklung von braunen (nitrosen) Dämpfen zu beobachten. Bleisuperoxyd oxydiert Lösungen der Substanz mit kirschroter Farbe.

Mikroanalyse nach Pregl¹⁾: 3.260 mg Sbst.: 6.328 mg CO₂, 0.956 mg H₂O. — 4.110 mg Sbst.: 7.929 mg CO₂, 1.161 mg H₂O. — 7.078 mg Sbst.: 1.0398 ccm N (9°, 746 mm).

C₁₈H₁₃O₇N₅. Ber. C 52.54, H 3.18, N 17.04.
Gef. » 52.94, 52.62, » 3.28, 3.16, » 17.45.

Oxydation des α,α-Diphenyl-β-trinitrophenyl-β oxy-hydrazins. 1 g Oxy-hydrazin in 25 ccm Chloroform wurde mit 12 g Bleisuperoxyd und etwas Natriumsulfat 2 Stdn. geschüttelt. Die rasch kirschrot werdende Lösung wurde dann abfiltriert, das Chloroform abdestilliert und mit dem 3-fachen Volumen Alkohol versetzt. Das ausgefallene, metallisch schimmernde, schwarzgrüne Pulver (0.9 g) wurde aus Essigester umkristallisiert. Einengen der Mutterlauge lieferte weitere Ausbeute. Man erhielt so kurze Prismen, die bei 198° unter Zersetzung schmelzen. In Lösungsmitteln lösen sie sich (stumpf) kirschrot, in Äther schmutzigrot. Sie sind leicht löslich in Chloroform, mäßig in Essigester und Benzol, schwer in Äther, sehr schwer in Alkohol.

Mit Hydrochinon tritt Entfärbung ein, ebenso mit angesäuerter Jodkalium-Lösung. Mit chloroformischer Bromlösung treten Mischfarben auf; erst bei längerem Stehen tritt Zersetzung ein.

4.88 mg Sbst.: 0.723 ccm N (7°, 743 mm).

C₁₈H₁₂O₇N₅. Ber. N 17.08. Gef. N 17.6.

Einwirkung von Triphenyl-methyl auf Diphenyl-trinitrophenyl-hydrazyl.

In eine Lösung von 6 g (1.2 Mol.) Triphenyl-methyl in 60 ccm trockenem Benzol ließ man — unter Luftausschluß in Kohlen säure-Atmosphäre — in kleinen Portionen eine Lösung von 8.2 g Hydrazyl (1 Mol.) in 250 ccm Benzol einfließen. Man wartete mit weiterer Zugabe stets solange, bis die violette Farbe des Hydrazyls braunrot geworden war. Die Operation dauerte so ³/₄ Stdn. Nach Stehen über Nacht wurde das Benzol im Vakuum bis auf etwa 40 ccm abdestilliert und der nach dem Erkalten abgeschiedene Krystallbrei

¹⁾ Hrn. cand. med. Holtz danken wir auch hier für die Ausführung einiger Mikroanalysen.

(A) = 7 g abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen. Filtrat und Waschäther ergaben nach dem Einengen und Absaugen weitere 4.6 g eines braunen Pulvers (B). Das Filtrat hiervon lieferte bei völligem Verdunsten des Lösungsmittels ein Öl, das beim Verreiben mit Alkohol erstarrte (C) = 2 g.

A wurde mit 50 ccm Äther verrieben; der ätherunlösliche Teil (4.9 g) enthielt Triphenylmethyl-peroxyd und α, α -Diphenyl- β -trinitrophenyl-hydrazin. Zur Trennung der beiden wurde mit 30 ccm warmem Benzol ausgezogen, worin das Peroxyd ungelöst blieb. Die rotbraune Benzol-Lösung lieferte nach dem Versetzen mit 2 Volumen heißem Alkohol und einigem Stehen 3 g Hydrazin, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus warmem Eisessig bei 171° schmolz. Mischprobe mit dem Hydrazin schmolz bei 172°.

Der ätherlösliche Teil von A, B und C wurden vereinigt und mit Essigester extrahiert, worin nur ein Teil (besonders von B) unlöslich ist. Man kann diese Essigester-Lösung, die tiefbraunrot ist, mit dem doppelten Volumen heißen Alkohols versetzen und längere Zeit stehen lassen. Da es aber hierbei durch geringe Variation der Alkoholmengen leicht zur Schmierbildung kommt, erwies sich folgende Verarbeitung zweckmäßiger: Die Essigester-Lösung läßt man freiwillig verdunsten. Der Rückstand wurde in wenig warmem Eisessig gelöst. Nach längerem Stehen scheidet sich daraus ein rotbraunes Pulver aus, das bei 183° schmilzt.

Zur Reinigung wird es in wenig heißem Essigester gelöst und mit dem doppelten Volumen einer heißen Mischung von 90 Tln. Alkohol und 10 Tln. Äther versetzt. Man erhält bei ruhigem Stehen ein rotbraunes Pulver, unter dem Mikroskop gelbrote, zu Aggregaten vereinigte, kurze Prismen, die unscharf bei 182—183° unter Zersetzung schmelzen, nachdem einige Grade zuvor Sintern und Dunkelfärbung eingetreten ist. Sie sind unlöslich in Alkohol und Petroläther, schwer löslich in Äther, mäßig in Benzol, Chloroform, leicht in Essigester. Durch Bleisuperoxyd werden Lösungen violettblau wie beim Hydrazin, Alkali färbt alkoholische Lösungen braunschwarz, mit Säuren wurden sie wieder gelbrot. Konz. Schwefelsäure löst zuerst gelb, dann olivgrün; beim Stehen wird die Lösung blaugrün.

0.1290 g Sbst.: 11.7 ccm N (13°, 745 mm). — 3.059 mg Sbst.: 12.934 mg CO₂, 2.037 mg H₂O.

C₃₇H₂₇O₆N₅. Ber. C 69.68, H 4.27, N 10.99.
Gef. » 69.73, » 4.51, » 10.61.

Der in Essigester unlösliche Rückstand war unlöslich in Eisessig; Benzol, Chloroform entzogen ihm noch kleine Mengen — vermutlich von Hydrazin. Es hinterblieben gallertige Schmierer, auf deren Verarbeitung wir zunächst verzichtet haben.