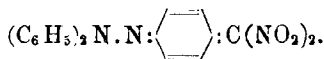


80. Stefan Goldschmidt und Konrad Renn: Über die  
Einwirkung von Tetranitro-methan auf Triphenyl-hydrazin.  
(V. Mitteilung über Amin-Oxydation.)

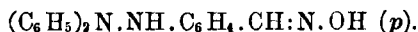
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 18. Januar 1922.)

Bei den Versuchen zur Synthese neuer Triaryl-hydrazine<sup>1)</sup> bemühten wir uns, die Hydrazine in Form gut krystallisierender Additionsprodukte zu charakterisieren<sup>2)</sup>. Dabei ließen wir Tetranitro-methan auf Triphenyl-hydrazin einwirken. Man erhält, wenn man in Ätherlösung arbeitet, eine tiefblaue Lösung, aus der nach einigem Stehen blaue, metallisch grünschimmernde, herrliche Blättchen auskrystallisieren<sup>3)</sup>. Nach der Analyse ist der neue Körper als ein Triphenyl-hydrazin anzusprechen, in dem 2 H-Atome durch C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ersetzt sind. Wir kommen dann zu der Formulierung:



Diese stützt sich auf folgende Tatsachen: aus angesäuerter Jodkalium-Lösung macht der Körper 2 Atome Jod frei; er selbst geht dabei über in eine Leukostufe, die sich leicht wieder zum Chinon oxydieren läßt. Wir konnten das Leukoprodukt isolieren durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in Ätherlösung und seine Zusammensetzung durch Analyse feststellen. Stärkere Reduktion unserer chinoiden Substanz mit Zinnchlorür führt zu Diphenylamin; wir hofften in dem dabei in kleinerer Menge auftretenden Körper das zweite Spaltstück zu fassen; allein nach Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung ist in ihm das ganze Kohlenstoff-Stickstoff-Gefüge noch erhalten, so daß man ihm folgende Formel zuweisen muß:



Noch nicht bewiesen ist an obiger Formulierung nur die Stellung der C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe, von der man noch nicht weiß, ob sie in *ortho*- oder *para*-Stellung steht, wiewohl die *para*-Stellung mehr Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Wir beabsichtigten, angeregt durch die große Reaktionsfähigkeit des Tetranitro methans gegenüber dem Triphenyl-hydrazin, auch die

<sup>1)</sup> s. vorhergehende Mitteilung S. 628.

<sup>2)</sup> Denn die Triaryl-hydrazine sollten, wie das Triphenyl-methan und seine Homologen, entsprechend den Wernerschen Versuchen und Überlegungen (B. 39, 1278 [1906]) große Neigung zur Bildung von Additionsverbindungen zeigen. Wir konnten solche jedoch nie beobachten.

<sup>3)</sup> Die Reaktion ist ein äußerst empfindlicher Nachweis des Triphenyl-hydrazins.

Einwirkung desselben auf andere Körperklassen zu untersuchen, als die Arbeiten von Erich Schmidt und H. Fischer<sup>1)</sup> erschienen. Wir haben deshalb davon Abstand genommen.

### Beschreibung der Versuche.

Zur eisgekühlten Lösung von 2.6 g Triphenyl-hydrazin in 100 ccm trockenem Äther gibt man allmählich die ätherische Lösung von 1.96 g (1 Mol.) Tetranitro-methan. (Überschuß derselben ist zu vermeiden.) Nach mehrstündigem Stehen bei Luftabschluß saugt man die blaugrünen, schillernden Blättchen ab und wäscht mehrmals mit Äther nach (Ausbeute: 3.0 g).

Zur Reinigung löst man in wenig Chloroform unter schwachem Erwärmen und läßt nach Zusatz von 5 Volumen Äther ruhig stehen. Man erhält die Substanz so in reinem Zustand zur Analyse, sie zersetzt sich im Schmelzröhrchen plötzlich unter Entwicklung von Stickoxyden bei 107°.

In Äther löst sie sich mit violettblauer Farbe schwer, in andern Lösungsmitteln mit kornblumenblauer, leuchtender Farbe. In Chloroform ist sie leicht löslich, sehr schwer in Alkohol. Mit ätherischer Salzsäure färben sich die Lösungen gelb, nicht durch Eisessig; gelbe Lösungen werden durch Alkalien wieder blau; mit konz. Salzsäure oder Schwefelsäure tritt Gelbfärbung ein, nach ganz kurzem Stehen Entfärbung unter Abscheidung eines braunschwarzen Pulvers. Mit alkoholischem Kali färbt sich der Körper gelb unter völliger Zersetzung. Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer oder ätherischer Lösung bewirkt Entfärbung.

0.1079 g Sbst.: 0.2482 g CO<sub>2</sub>, 0.0396 g H<sub>2</sub>O, — 0.1213 g Sbst.: 15.9 ccm N (17°, 757 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 62.97, H 3.86, N 15.47.

Gef. » 62.75, » 4.11, » 15.37.

Molekulargewichts-Bestimmung (Gefrierpunkts-Erniedrigung):

17.88 g Benzol; 0.0716 g Sbst.:  $\Delta = 0.058^\circ$ .

Ber. Mol.-Gew. 362. Gef. Mol.-Gew. 358.

Titration: Eine Lösung der Substanz in wenig Chloroform und 200 ccm Peroxyd-freiem Äther wurde in mit Schwefelsäure angesäuerte Jodkalium-Lösung (0.5 g KJ) unter häufigem Umschütteln eingetragen. Man verdünnte mit sehr viel Wasser und titrierte nach Zusatz von Stärkelösung mit Thio-sulfat zurück:

0.2264 g Sbst.: 12.7 (ber. 12.5) ccm  $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat.

<sup>1)</sup> B. 53, 1529 [1920]; B. 54, 1414 [1921].

## Reduktion zur Leukostufe.

2 g Substanz in 125 ccm absol. Äther, 8 g Zinkstaub und 1.5 g Eisessig werden auf der Schüttelmaschine geschüttelt, bis die Lösung gelbrot ist ( $\frac{1}{2}$  Stde.). Man filtriert unter Kohlensäure ab, wäscht im Kohlensäure-gefüllten Scheidetrichter 2-mal mit Wasser und destilliert den Äther ohne Trocknung im Kohlensäure-Strom ab. Die zurückgebliebenen graugrünen Blättchen werden in Äther gelöst und mit Petroläther (Sdp. 70–90°) versetzt. Von ausgeschiedenen Flocken filtriert man rasch ab und engt im Vakuum-Exsiccator ein. Man erhält so völlig reine, zuerst farblose, dann oberflächlich schwach grüne Krystalle, die abgesaugt und im Vakuum getrocknet werden.

Sie schmelzen im Kohlensäure-gefüllten Capillarrohr unter Zersetzung und Abgabe von Stickoxyden bei 85°, nachdem sie sich schon von 75° an dunkel gefärbt haben. Beim Erhitzen auf dem Spatel werden sie hell-, dann dunkelblau und schwarz und verpuffen schließlich wie die chinoide Stufe. In Äther sind sie leicht löslich, schwerer in Alkohol, Essigester, Tetrachlorkohlenstoff. An der Luft, augenblicklich auf Zusatz von Bleidioxyd, wird der chinoide, blaue Körper zurückgebildet.

0.1286 g Sbst.: 0.2965 g CO<sub>2</sub>, 0.0538 g H<sub>2</sub>O. — 0.1192 g Sbst.: 15.9 ccm N (19°, 740 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 62.64, H 4.39, N 15.38.

Gef. » 62.88, » 4.68, » 15.18.

## Spaltung des Chinons mit Zinnchlorür.

Zur Lösung von 3 g chinoider Verbindung (rein!) in 200 ccm Äther gibt man allmählich die Lösung von 30 g Zinnchlorür in 150 ccm Äther und 9 g Salzsäuregas. Die Lösung erwärmt sich, wird braunrot unter Abscheidung eines braunen Niederschlages, der auch bei Abänderung der Bedingungen nicht zu umgehen ist. Man saugt vom Niederschlag ab (2 g), wäscht die Ätherlösung zur Entfernung des Zinns wiederholt mit Natronlauge, dann mit Wasser; Ätherlösung und Waschwasser färben sich hierbei gelb. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat destilliert man den größten Teil der Ätherlösung ab und überläßt den Rest der Verdunstung. Der gelbe, krystalline Rückstand wird mit wenig Alkohol verrieben und vom Unlöslichen (A) abgesaugt. Aus dem Filtrat krystallisiert nach dem Abdunsten Diphenylamin aus, das durch Schmelzpunkt und als Nitrosamin charakterisiert wurde.

Der braune Rückstand wird in siedendem Alkohol gelöst und in die Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die Lösung gelbrot geworden ist. Man saugt vom Schwefelzinn ab, verdünnt das Filtrat

mit Wasser und zieht mit viel Äther aus. Nach dem Verdampfen hinterbleibt noch 0.05 g gelben Körpers (A), die durch Schwefel verunreinigt sind; dieser läßt sich durch Schwefelkohlenstoff entfernen. Die gelbe Substanz schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 175°; sie löst sich in verdünnter Salzsäure; beim Erwärmen wird die Lösung violett und scheidet Flocken aus.

Mikroanalyse Dr. Schöllner: 3.012 mg Sbst.: 8.305 mg CO<sub>2</sub>, 1.510 mg H<sub>2</sub>O. — 1.854 mg Sbst.: 0.222 ccm N (18.5°, 737 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 75.25, H 5.61, N 13.86.  
Gef. » 75.22, » 5.61, » 13.61.

Molekulargewichts-Bestimmung nach der von Rast verbesserten Bangerschen Methode:

Lösungsmittel Pyridin: 0.0090 g Sbst. in 0.072 g Pyridin; Konzentration der Lösung zwischen 0.52-*n*. und 0.37-*n*.

Ber. Mol.-Gew. 303. Gef. Mol.-Gew. kleiner als 337, größer als 240.

## 81. Hjalmar Johansson und Sidney M. Hagman: Zur Kenntnis der $\beta$ -halogen-substituierten Fettsäuren und der $\beta$ -Lactone.

(Eingegangen am 21. Januar 1922.)

Nach einer ursprünglich von E. Erlenmeyer<sup>1)</sup> aufgeworfenen und von nachfolgenden Forschern und Lehrbuch-Verfassern akzeptierten Hypothese sollte sich die bekannte Zersetzung der  $\beta$ -halogen-substituierten Säuren mit Soda in Natriumhalogenide, Kohlensäure und Olefin-Kohlenwasserstoffe über nicht für beständig angesehene  $\beta$ -Lactone vollziehen. Freilich erhielten nicht lange danach A. Einhorn und Mitarbeiter Substanzen, die mit Bestimmtheit als  $\beta$ -Lactone aufzufassen waren. Ihre Existenz glaubte man jedoch erklären zu können durch eine allerdings nicht klargelegte, aber auf Grund von Analogieschlüssen angenommene, stabilisierende Wirkung der Nitrogruppen, die diese ersten  $\beta$ -Lactone enthielten. Obgleich diese Anzahl sich seitdem erheblich vergrößert hat<sup>2)</sup>, scheint doch die Ansicht,

<sup>1)</sup> B. 13, 305 [1880]; 14, 320 [1881].

<sup>2)</sup> Ausführliche Literaturangaben bei Hj. Johansson, »Några enkla, alifatiska  $\beta$ -lakterer«, Dissertation, Lund 1916 (C. 1916, II 557). Dem hier gegebenen Verzeichnis bekannter  $\beta$ -Lactone müssen noch die Lactone des 4-Diphenyl- und 4-Dimethyl-carboxy-methyl-chinols hinzugefügt werden, deren Beschreibung durch H. Staudinger der Aufmerksamkeit des Verfassers leider entgangen ist (B. 41, 1355 und 1358, Fußnote [1908]); siehe auch E. Ott: »Neuere Untersuchungen über Lactone, 1907–1915«, Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge 26 [1920].