

Das Pikrat wird aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrats mit wässriger Pikrinsäure ausgefällt und nach dem Umkrystallisiren aus Wasser, in welchem es schwerer löslich ist, als das beschriebene Pikrat, in glänzenden, grüngelben Nadeln erhalten. Es zersetzt sich nach vorhergegangener Bräunung bei 228°.

0.1601 g Subst.: 19.6 ccm N (18°, 720 mm).

$C_{16}H_{18}O_7N_4Cl$. Ber. N 13.54. Gef. N 13.38.

229. Heinrich Wieland und Stephan Gambarjan: Die Oxydation des Diphenylamins.

[Mitthlg. aus dem chem. Labor. der kgl. Akademie der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 26. März 1906.)

Bei der Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf organische Magnesiumverbindungen entstehen in der aliphatischen Reihe unter Uebergang des vierwerthigen Stickstoffs in dreierwerthigen β, β -Dialkylhydroxylamine, $\begin{smallmatrix} R \\ R \end{smallmatrix} > N.OH^1$). Die Uebertragung der Reaction auf die aromatische Klasse gab im Stadium jener vorläufigen Mittheilung ganz andere Resultate, als erwartet wurde; das β, β -Diphenylhydroxylamin, $\begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{smallmatrix} > N.OH$, konnte nicht erhalten werden. Dieses Resultat änderte sich auch nicht wesentlich, als wir vor etwas mehr als einem Jahr die Untersuchung gemeinschaftlich wieder aufnahmen: wir erhielten aus Brombenzolmagnesium und Stickstoffdioxyd neben intensiv gefärbten Substanzen unter völliger Reduction des Stickstoffs lediglich Diphenylamin. Auch Nitrosobenzol gab vorerst nicht das gewünschte Resultat; es wurde eine hellgelbe krystallinische Verbindung erhalten, die bei der Zerlegung durch Wasser das Nitrosobenzol wieder unverändert abspaltete; vielleicht ist dabei eine Oxoniumverbindung von der Art der Grignard'schen Aetherverbindungen entstanden: $C_6H_5.N:O < \begin{smallmatrix} MgC_6H_5 \\ Br \end{smallmatrix}$.

Das Interesse für das gesuchte Diphenylhydroxylamin wuchs, als vor einem Jahr A. v. Baeyer²⁾ seine geistvolle Theorie über die Ursachen der Färbung organischer Verbindungen aufstellte und dabei dem vom Triphenylcarbinol abgeleiteten Carboniumtypus $(C_6H_5)_3C \sim$ den entsprechenden Azoniumtypus $(C_6H_5)_2N \sim$ an die Seite gab. Wir unterbrachen nun die in der angegebenen Richtung begonnenen Ver-

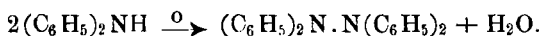
¹⁾ H. Wieland, diese Berichte 36, 2315 [1903].

²⁾ Diese Berichte 38, 569 [1905].

suche und suchten, im Einverständniss mit Geheimrath v. Baeyer, durch directe Oxydation des Diphenylamins die gewünschte Verbindung zu erhalten. Bis jetzt ist uns dies nicht geglückt, jedoch haben wir, die hypothetische Substanz stets im Mittelpunkt, einige überraschende Beobachtungen gemacht, die wir hier mittheilen wollen.

Die Oxydation des Diphenylamins.

Das Diphenylamin gehört, obwohl es nur schwach basische Eigenschaften besitzt, zu den am Stickstoff stark ungesättigten Körpern; es wird von allen Oxydationsmitteln rasch angegriffen und geht dabei, wie schon lange bekannt, in Producte über, die mit concentrirter Schwefelsäure die intensive Blaufärbung geben, die in der qualitativen Analyse zum Nachweis von Salpeter- und salpetriger Säure dient. Die Ursache dieser Färbung war bisher unbekannt. Sie ist, wie wir zeigen werden, in ihrer ersten Phase darauf zurückzuführen, dass das Diphenylamin dimolekular zum Tetraphenylhydrazin oxydirt wird, das sich durch diese auffallende Farbreaction mit concentrirter Schwefelsäure auszeichnet:



Wir konnten mit zwei Oxydationsmitteln, Bleidioxyd und Permanganat, feststellen, dass unter bestimmten Bedingungen Diphenylamin in glatter Reaction in Tetraphenylhydrazin übergeführt wird.

Das Tetraphenylhydrazin ist von Chattaway und Ingle¹⁾ aus der Natriumverbindung des Diphenylamins mit Jod nach Art der Diacetbernsteinsäureester-Synthese erhalten, aber nicht weiter untersucht worden; sie erwähnen von dem hier in Betracht Kommenden lediglich die starken Färbungen mit Schwefelsäure und Eisessig.

Darstellung mit Bleidioxyd.

15 g Diphenylamin, in $\frac{1}{2}$ L trocknen Benzols gelöst, werden zwei Tage lang mit 20 g Bleidioxyd geschüttelt. Die filtrirte, gelbbraun gefärbte Lösung wird im Vacuum bei 30° eingedampft und hinterlässt so eine rothbraune, schmierige, nach Isonitril riechende Masse. Mit Aether-Alkohol digerirt, wird sie bald krystallinisch und, einmal aus heissem Alkohol umkrystallisirt, ziemlich rein. Der von den englischen Chemikern empfohlenen Reinigungsmethode mit Chloroform, die uns stets ein grüünfärbtes Präparat lieferte, zogen wir für die Analysesubstanz mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol vor. Schmp. 144° (Chattaway und Ingle: 147°).

0.1720 g Sbst.: 0.5378 g CO₂, 0.0967 g H₂O. — 0.1670 g Sbst.: 12.7 ccm N (17°, 725 mm).

C₂₄H₂₀N₂. Ber. C 85.65, H 6.00, N 8.36.
Gef. » 85.27, » 6.25, » 8.44

¹⁾ Journ. chem. Soc. 67, 1090 [1895].

Nach derselben Methode — es muss dabei etwas länger mit Bleidioxid geschüttelt werden — wurde auch Tetra-*p*-tolylhydrazin erhalten, das schon nach einmaligem Umkrystallisiren rein war und durch Schmelzpunkt und Eigenschaften mit der ebenfalls von Chataway und Ingle darstellten Verbindung identificirt wurde.

Oxydation mit Permanganat.

Zu einer Lösung von 20 g Diphenylamin in reinem Aceton wird unter Eiskühlung tropfenweise die berechnete Menge 3-proc. Permanganatlösung in Aceton ($\frac{1}{3}$ Mol.) zugegeben; die Farbe bleibt stehen, wenn alles zugefügt ist. Man filtrirt vom Braunstein ab und dampft das Aceton, zuletzt im Vacuum, bis auf einen kleinen Rückstand ein. Hierauf versetzt man mit Alkohol und erhält das zuerst ölig ausfallende, grünlich gefärbte Tetraphenylhydrazin nach einigem Stehen in krystallinischer Form. Nach einmaligem Umkrystallisiren ist das Product rein.

Die Färbungen der tertiären Hydrazine.

1. Tetraphenyl-hydrazin.

Am auffallendsten sind bei einer Verbindung von der Constitution des Tetraphenylhydrazins die intensiven Färbungen, die sie mit Säuren giebt. Concentrirte Schwefelsäure ruft im ersten Moment eine violette Färbung hervor, die sofort tiefblau wird, wässrige Salzsäure färbt sich ebenfalls intensiv blau, während die Lösung in Eisessig bei kurzem Erwärmen erst grün und dann rothviolett wird. Das Studium dieser Farblösungen zeigte nun, dass die Färbung stets auf eine Spaltung des Moleküls an der Stickstoffbindung zurückzuführen ist; es wurde stets die eine Hälfte als Diphenylamin erhalten, während die andere in amorphe und harzige, nicht untersuchbare Producte überging. Daraus geht hervor, dass die Zerlegung des Tetraphenylhydrazins, die die Farbstoffbildung veranlasst, stets eine Hydrolyse zur Voraussetzung hat, bei der auf der einen Seite Diphenylamin auftritt, während auf der andern ein Rest $(C_6H_5)_2N.OH(R)$

(R = Säurerest) entstehen muss. $(C_6H_5)_2N - \overset{H}{\underset{|}{N}} - \overset{OH(R)}{\underset{|}{N}}(C_6H_5)_2$.

Wir treffen also hier zum ersten Mal das hypothetische Diphenylhydroxylamin oder ein Säurederivat von ihm im Zusammenhang mit starken Färbungen.

Dass das primäre Spaltungsstück in irgend einer Weise die Ursache der Färbung ist, zeigte ein Versuch mit wasserfreiem Chlorwasserstoff.

Giebt man zu der ätherischen Lösung von Tetraphenylhydrazin

ätherische Salzsäure, so tritt momentan eine intensiv dunkelgrüne Färbung auf, die nach kurzem Stehen auf ein Minimum zurückgeht. Gleichzeitig trübt sich die Lösung, und nach kurzer Zeit ist das Chlorhydrat des Diphenylamins in grossen Krystallen an den Wänden des Gefässes abgeschieden. Die nahezu farblose Lösung wurde mit Wasser von überschüssiger Salzsäure und durch Wasserdampfdestillation von etwas gelöst gebliebenem Diphenylamin befreit und gab dann als Rückstand einen chlorhaltigen Körper, den wir zwar nicht mit absoluter Sicherheit, aber doch mit grösster Wahrscheinlichkeit als *p*-Chlor-diphenylamin agnosciren konnten. Seine Passivität gegen Alkali (Natriumäthylat und Natrium + Alkohol) zeigte, dass sich das Chlor — eine Rohbestimmung gab 14.2 statt 17.4 pCt. Chlor — im Kern befindet, er gab mit concentrirter Schwefelsäure keine, auf Zusatz von Nitrit die charakteristische Blaufärbung aller Diphenylamine, siedete, wie ein Versuch mit geringer Menge darthat, im Vacuum (unter 10 mm Druck) bei ca. 240° und gab schliesslich beim langsamen Verdunsten aus Methylalkohol gut ausgebildete Krystalle, die allerdings noch nicht rein waren (Schmp. bei 63° anstatt 74°). Aus diesem Versuch geht hervor, dass der zunächst entstehende Stoff $(C_6H_5)_2N.Cl$ der Träger der Farbe ist, die er mit der Wanderung des Chloratoms nach der *p*-Stellung abgibt.

Ganz entsprechend reagirt Brom. Eine ätherische Tetraphenylhydrazinlösung nimmt auf Zusatz von Brom in Aether momentan eine tiefgrüne Farbe an, deren Umschlag man genau verfolgen kann: nach ganz kurzer Zeit ist die Lösung hellgelb geworden. Der Process bei dieser noch nicht näher studirten Reaction dürfte dem erörterten analog sein.

2. Tetra-*p*-tolylhydrazin.

Die Frage, wie sich das gefärbte Zwischenproduct bei besetzter *p*-Stellung verhalten möchte, war die Veranlassung zur Untersuchung des Tetra-*p*-tolylhydrazins. Diese Verbindung giebt die Farbreactionen mit Säuren noch ausgeprägter als Tetraphenylhydrazin. Durch Eisessig wird sie schon in der Kälte unter Rothfärbung theilweise gespalten, und mit ätherischer Salzsäure liefert sie eine tief rothviolette Lösung, welche die Farbe längere Zeit ungeschwächt behält und auch nach mehreren Tagen nicht ganz verliert. Daneben krystallisirt salzsaures Di-*p*-tolylamin, durch den Farbstoff intensiv roth gefärbt, aus.

Durch Substitution der *p*-Stellung ist also die Intensität der Färbung gesteigert und ihre Dauer bedeutend erhöht worden.

Die farbgebende Substanz konnte nun aus einer Zinnchloriddoppelverbindung, obwohl nicht in analysirbarer Form, isolirt werden. Reibt man in eine trockne Benzollösung von Tetra-*p*-tolylhydrazin mit dem

Glasstab Zinntetrachlorid ein, so entsteht sofort eine dunkelviolette Färbung, und nach kurzer Zeit scheiden sich neben salzsaurem Di-*p*-tolylamin grosse dunkelrothe Krystalle aus. Durch Wasser wird diese Zinnchloriddoppelverbindung nach wenigen Augenblicken entfärbt. Die in Aether aufgenommene organische Substanz, die von Tetra-*p*-tolylhydrazin frei war — ein etwaiger Ueberschuss davon war durch viermaliges Waschen der gefärbten Krystalle mit Benzol weggenommen — gab mit Säuren wieder die intensiven Färbungen des Tetra-*p*-tolylhydrazins.

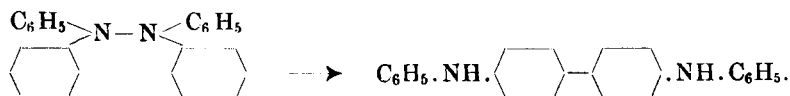
Spaltungen ohne Färbung.

Das Auftreten von Farbe ist stets an die Spaltwirkung ausgesprochener Säuren gebunden. Sehr schwache Säuren, wie Phenol, zerlegen das Molekül zwar auch, jedoch ohne dass Färbung entsteht. Schmilzt man Tetraphenylhydrazin mit etwas Phenol bei mässiger Temperatur zusammen, so ist nach wenigen Secunden die Spaltung ohne Aenderung der Farbe vollzogen. Man neutralisirt mit Natronlauge¹⁾, äthert aus und kann aus dem Aetherrückstand das entstandene Diphenylamin mit Gasolin ausziehen. Ob der zurückbleibende farblose Körper Triphenylhydroxylamin ist, soll die weitere Untersuchung darthun.

Reduction. Durch Zinkstaub und Eisessig wird Tetraphenylhydrazin wieder zu Diphenylamin reducirt; jedoch bedeutet dieser Versuch nicht viel, weil Eisessig allein schon aus dem Hydrazin Diphenylamin zu erzeugen vermag.

Benzidin-Umlagerung des Tetraphenylhydrazins.

Ausser der Spaltung unter Bildung des blauen Farbstoffs erleidet das Tetraphenylhydrazin noch eine andere Veränderung durch concentrirte Schwefelsäure; es wird in einer nebenher gehenden Reaction zum *N,N'*-Diphenylbenzidin umgelagert:



5 g Tetraphenylhydrazin werden in stark gekühlte Schwefelsäure eingerieben und die dunkelblaue Lösung nach 36 Stunden auf Eis gegossen, wobei sich ein graugrünes Pulver abscheidet. Durch Destillation mit Wasserdampf wird das Diphenylamin abgetrieben (1 g), der getrocknete Rückstand mit Toluol ausgekocht und die vereinigten Toluolauszüge eingeengt. Dabei scheidet sich das Diphenylbenzidin

¹⁾ Gegen Alkalien sind, wie hier bemerkt sei, die tertiären Hydrazine sehr beständig.

als mikrokristallinisches, grüengefärbtes Pulver ab, das durch Wiederholung dieser Operation nahezu farblos und analysenrein erhalten wurde. Schmp. 232—234° (uncorr.)

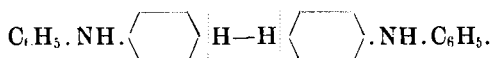
0.1404 g Sbst.: 0.4407 g CO₂, 0.0750 g H₂O. — 0.1050 g Sbst.: 7.8 ccm N (14°, 716 mm).

C₂₄H₂₀N₂. Ber. C 85.65, H 6.00, N 8.36.

Gef. » 85.61, » 5.94, » 8.23.

Der Körper zeigt die von Kadiera¹⁾ beschriebenen Reactionen. Seine Lösung in Eisessig wird mit Bichromat tiefblau, mit Eisenchlorid grüngelb. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich farblos, giebt aber beim Erwärmen oder mit Nitrit Blaufärbung.

Kadiera hat das Diphenylbenzidin durch Oxydation von Diphenylamin mit rauchender Schwefelsäure in der Wärme erhalten und fasst den Vorgang als directe Oxydation in *p*-Stellung auf:

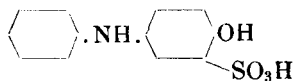


Da nun Diphenylamin mit gewöhnlicher Schwefelsäure bei 180—200° — neben Schwefeldioxyd — die gleiche tiefblaue Färbung giebt, wie durch andere Oxydationsmittel in der Kälte, und da der erste Angriff bei Oxydationen am Stickstoff erfolgt, will es uns scheinen, als ob auch hier der Weg zum Diphenylbenzidin über das Tetraphenylhydrazin führe. Dass in unserem Falle nicht durch Oxydation von mitgebildetem Diphenylamin das Benzidin entstanden ist, zeigte ein Controllversuch: Diphenylamin verändert sich in 3 Tagen mit Schwefelsäure in der Kälte nicht.

Wir hofften, einen Einblick in den Mechanismus der Benzidin-Umlagerung dadurch zu gewinnen, dass wir einen Versuch anstellten, die beiden möglichen Spaltungstücke des Tetraphenylhydrazins, Diphenylamin und *p*-Oxydiphenylamin (aus primär entstandenem Diphenylhydroxylamin durch Umlagerung hervorgegangen), mit concentrirter Schwefelsäure zum Benzidin zu vereinigen:



Dabei wurde aber keine Spur Diphenylbenzidin gebildet, das Diphenylamin betheiligte sich garnicht an der Reaction, während Oxydiphenylamin in eine schön krystallisirte Sulfosäure der Constitution



verwandelt wurde.

¹⁾ Diese Berichte 38, 3575 [1905].

Aequimolekulare Mengen *p*-Oxydiphenylamin¹⁾ und Diphenylamin wurden in die 5-fache Menge concentrirter Schwefelsäure eingegeben und am anderen Tage auf wenig Eis gegossen. Der farblose Niederschlag wurde filtrirt und mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, schmolz der Körper bei 290–291° unter starkem Aufschäumen und Verkohlung. Die wässrige Lösung der Sulfosäure giebt mit Eisenchlorid, Bichromat, Permanganat intensive Rothfärbung, mit Silbernitrat Silberabscheidung, Fehling'sche Lösung wird in der Wärme reducirt — alles Kennzeichen für ein *p*-Amidophenolderivat (Indophenolbildung).

0.2219 g Sbst.: 10.82 ccm N (10.5°, 713 mm).

$C_{12}H_{11}O_4NS$. Ber. N 5.28. Gef. N 5.45.

Fast unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser. Aus der Lösung in Alkalien wird die Säure durch Essigsäure in glänzenden Schuppen gefällt.

Durch Erwärmen von *p*-Oxydiphenylamin mit concentrirter Schwefelsäure hat schon Limpricht²⁾ eine Sulfosäure erhalten, aber nicht analysirt. Seine Angabe, dass sie in Alkohol leicht löslich sei, macht es zweifelhaft, ob sie mit der hier beschriebenen identisch ist.

Unsere bisherigen Resultate über die Reactionen des Tetraphenylhydrazins haben noch keinen strikten Beweis für die Existenz des Diphenylhydroxylamins gebracht, das Eine aber zeigen sie deutlich, dass bei allen Reactionen, wo diese Verbindung bei Anwesenheit von Säuren entstehen sollte, intensive Färbungen auftreten. Die Parallele zu den Triphenylcarbinolderivaten, auf die zuerst A. von Baeyer in der citirten Abhandlung aufmerksam gemacht hat, soll vorerst unerörtert bleiben. Jedoch möge auf gewisse Aehnlichkeiten hingewiesen werden, welche die Reihe des Tetraphenylhydrazins mit dem Triphenylmethyl gemeinsam hat und die in der ungesättigten Natur der beiden Moleküle ihren Ausdruck finden. Während aber der Kohlenwasserstoff sowohl Sauerstoff wie Halogen addirt, ist das Additionsvermögen der Stickstoffatome selectiv auf die Aufnahme säurebildender Atome und Gruppen beschränkt. Wir haben wenigstens bis jetzt beim Tetraphenylhydrazin kein Anzeichen für Autoxydationsvorgänge finden können.

¹⁾ Es sei bei dieser Gelegenheit auf die abnorm erscheinende Thatsache hingewiesen, dass (das saure) *p*-Oxydiphenylamin sich im Gegensatz zum Diphenylamin in verdünnten Säuren löst (basischer Einfluss des Sauerstoffs).

²⁾ Diese Berichte 22, 2910 [1889].

Anhang.

Der Gedanke, die Oxydation des Diphenylamins auf ähnliche Complexe zu übertragen, gab beim Carbazol ein negatives Resultat: Nach 50-stündigem Schütteln mit Bleidioxyd wurde die Substanz nahezu völlig unverändert zurückerhalten. In concentrirter Schwefelsäure entsteht zwar mit einem grossen Ueberschuss von Nitrit Grünfärbung, aber gegen Permanganat verhält sich Carbazol vollkommen gesättigt. Beim Stickstoff liegen also die Verhältnisse in Bezug auf Reactionsfähigkeit gerade umgekehrt, wie bei den entsprechenden Kohlenstoffverbindungen: Während nach den Untersuchungen Thiele's die Methylengruppe im Diphenylmetban nicht reactionsfähig ist, enthält das Diphenylamin eine stark reactive Imingruppe. Der ausgesprochen beweglichen Methylengruppe des Fluorens¹⁾ steht das passive Verhalten des Carbazols gegenüber. Diese Verhältnisse stehen vollkommen im Einklang mit der Thiele'schen Betrachtung der Affinitätswerthe. Die Reactionsfähigkeit des Stickstoffs, die nach den Ausführungen Vorländer's²⁾ in seinem ungesättigten (dreiwerthigen) Zustand ihre Ursache hat, ist bedeutend, wenn die freien Valenzen nicht zur intramolekularen Compensation freier Partialaffinität gebraucht werden; sie sinkt herab, wenn dies, wie beim Carbazol, der Fall ist. Aus dem gleichen Grunde sind auch die Säureamide (mit starker Partialvalenz in den Acylgruppen) am Stickstoff gesättigte Verbindungen.

Wir sind mit Versuchen, das Diphenylhydroxylamin auf anderem Weg zu erhalten, beschäftigt.

230. Rudolf Schenck, F. Mihr und H. Banthien:
Ueber den elektrische Leitfähigkeit bewirkenden Bestandtheil
der Phosphorluft.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 28. März 1906.)

Die Frage nach der Natur der Substanz, welche die Ionisirung der Luft in der Umgebung von weissem Phosphor bewirkt, hat im Laufe der letzten Jahre die Physiker vielfach beschäftigt. Wir wollen im einzelnen auf die Entwicklung der Frage nicht eingehen, sondern verweisen auf die Uebersicht, welche F. Harms³⁾ in dem Jahrbuch der

¹⁾ Diese Berichte 33, 852 [1900].

²⁾ Diese Berichte 34, 1637 [1901]. Vergl. auch R. Willstätter, diese Berichte 28, 2280 [1895]; 37, 2353 [1904].

³⁾ Jahrbuch der Radioactivität und Elektronik 1, 291 [1904].