

Darstellung durch Oxydation des Alkohols wir nach verschiedenen Methoden angestrebt haben. Wir haben bis jetzt die freie Verbindung noch nicht fassen können, dagegen konnten wir sie in wäßriger Lösung durch ihr Reduktionsvermögen, die Farbreaktion mit fuchsin-schwelliger Säure, durch ihren an Formaldehyd erinnernden Geruch feststellen und endlich durch das schön krystallisierte *o*-Nitro-phenylhydrazon charakterisieren. Die besten Resultate hat die Oxydation mit Bleidioxyd und verdünnter Schwefelsäure gegeben, wobei man den Nitro-äthylalkohol mit der jeweils entsprechenden Menge Schwefelsäure vermischt in die Suspension von PbO_2 in siedendem Wasser eintropfen ließ. Das Destillat gab mit einer Lösung von salzsaurem *o*-Nitro-phenylhydrazin sofort das in feinen orangeroten Nadeln auskrystallisierende [Nitro - acetaldehyd] - [*o*-nitro-phenylhydrazon]. Nach vorsichtigem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol schmilzt die Substanz bei 83.5° .

Mikroanalyse nach Progl, ausgeführt von Hrn. P. Weyland:

1.503 mg Subst.: 0.3371 ccm N (17° , 719 mm).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_4$. Ber. N 25.00. Gef. N 24.98.

27. Heinrich Wieland und Karl Roth: Weitere Untersuchungen über Derivate des vierwertigen Stickstoffs¹⁾.

[Aus dem Organ.-chem. Laborat. der Technischen Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 22. Dezember 1919.)

Nachdem in der ersten Abhandlung²⁾ über die Darstellung und über die wichtigsten Eigenschaften des Diphenyl-stickstoffoxyds ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}:\text{O}$ berichtet worden ist, haben wir uns jetzt eingehend mit den Reaktionen beschäftigt, die aus der Radikalnatur des Stoffes zu erwarten sind. Vor allem haben wir Diphenyl-stickstoffoxyd mit

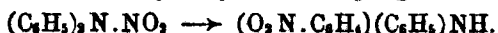
¹⁾ Das weitere Studium der nach der Entdeckung der β, β' -Diarylhydroxylamine zugänglichen organischen Analogen des Stickstoffdioxyds hat durch den Krieg mehrfache Verzögerung erfahren. Mein ausgezeichnetester Schüler Moritz Offenbächer, der Mitentdecker des Diphenyl-stickstoffoxyds, trat im August 1914 trotz eines schweren Sprachfehlers freiwillig in das Heer ein und erlitt im September 1915 in treuester Pflichterfüllung in der Champagne den Heldentod für das Vaterland. Mit ihm hat unsere Wissenschaft einen überaus befähigten und begeisterten Jünger verloren, mir selbst ist ein lieber und treuer Schüler g-nommen worden. Die hier veröffentlichten Ergebnisse sind in den Anfängen zum Teil schon von Offenbächer bearbeitet worden.

H. Wieland.

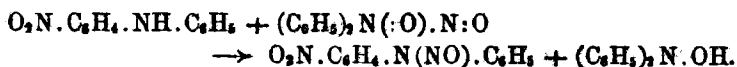
²⁾ B. 47, 2113 [1914].

anderen Radikalen zusammengelegt und hierfür Stickoxyd, Stickstoffdioxyd, Triphenylmethyl und ein Derivat des Diphenylstickstoffs herangezogen. Dann ist das sehr unbeständige Di-*p*-tolyl-stickstoffoxyd neu dargestellt und in der gleichen Richtung untersucht worden.

Mit Rücksicht auf die Vereinigung von NO_2 mit NO zu N_2O_3 kommt der Reaktion des Diphenyl-stickstoffoxyds mit Stickoxyd das größte Interesse zu. Leitet man in die granatrote Ätherlösung dieser Substanz unter peinlichem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit Stickoxyd ein, so findet unter glatter Aufnahme des Gases eine ziemlich rasche Aufhellung der Farbe auf gelb statt. Das Diphenyl-stickstoffoxyd ist völlig umgesetzt, die Lösung enthält *p*-Nitro-diphenyl-nitrosamin und in geringerer Menge Diphenyl-nitrosamin. Daß die Bindung des Stickoxyds zuerst an der Valenzlücke des vierwertigen Stickstoffs erfolgt, kann nicht zweifelhaft sein. Es wird also, wie auch erwartet wurde, das Analogon von N_2O_3 , die Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}(:\text{O}).\text{N}:\text{O}$, entstehen, die wahrscheinlich über das bisher unzugängliche isomere Diphenyl-nitramid zu *p*-Nitro-diphenylamin umgelagert wird:



Dieses sekundäre Amin erfährt dann durch das dem Stickstofftrioxyd in der Reaktionsweise gleichende aromatische Verwandte eine Nitrosierung, gemäß der Gleichung:

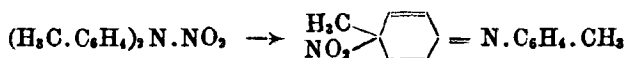


Das Diphenylamin, aus dem sich das als Nebenprodukt aufgefundene Diphenyl-nitrosamin bildet, dürfte aus der Selbstzersetzung von *N,N*-Diphenyl-hydroxylamin hervorgegangen sein.

Auf Grund folgender Überlegung hat sich die hier geäußerte Theorie über den Verlauf der Reaktion beweisen lassen. Wenn wirklich in der Reaktionslösung eine mit Nitrosierungsvermögen ausgestattete Verbindung auftritt, so muß auch ein von Anfang an zugesetztes sekundäres Amin in sein Nitrosamin übergeführt werden. In der Tat wurden nach Zugabe von Diphenylamin und — um jede Zweideutigkeit auszuschließen — Di-*p*-tolylamin in reichlicher Menge Diphenyl- und Di-*p*-tolyl-nitrosamin erhalten. Es besteht also zwischen Diphenyl-stickstoffoxyd und seinem anorganischen Vorbild, dem Stickstoffdioxyd, auch darin Übereinstimmung, daß es mit Stickoxyd ein dem Stickstofftrioxyd entsprechendes labiles Anlagerungsprodukt bildet.

Beim Di-*p*-tolyl-stickstoffoxyd kann die Reaktion nicht zum gleichen Ende führen, weil die besetzten *p* Stellen das sekundäre

Amin nicht auftreten lassen. Wir erhielten mit Stickoxyd eine hellgelbe, krystallisierte, ziemlich unbeständige Verbindung von der erwarteten Zusammensetzung, die mit *o*-Nitro-ditolylamin, an das man denken konnte, nicht identisch ist. Es ist uns nicht gelungen, die Substanz zu Ditolyhydrazin oder Ditolylamin und Ammoniak zu reduzieren, wodurch auch die Konstitution des Ditolyl-nitramids für das Additionsprodukt entfällt. Die weitere Untersuchung der ziemlich schwer zugänglichen Substanz wird zeigen, ob unsere vorläufige Auffassung, nach der ein Chinol-artiges Umlagerungsprodukt vorliegt, entstanden nach der Gleichung:



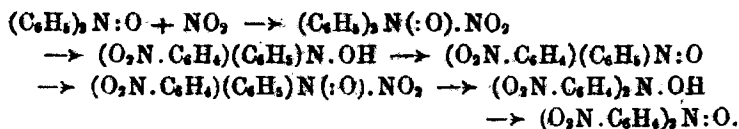
zu Recht besteht oder nicht.

Führt man die Parallele zwischen den anorganischen und organischen Radikalen des Stickstoffs weiter, so wäre der Kombination N_2O_2 , die von Diphenyl-stickstoffoxyd und Diphenylstickstoff: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}(\text{:O}) \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ gegenüber zu stellen.

Der einfache Diphenylstickstoff entsteht aus der Dissoziation von Tetraphenyl-hydrazin erst bei einer Temperatur, die über der Existenzgrenze des Diphenyl-stickstoffoxyds liegt. Wir haben daher das auch bei tiefer Temperatur stark dissoziierte Tetra-[dimethylamino-phenyl]-hydrazin¹⁾, $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2 \cdot \text{N} \cdot \text{N}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$, mit Diphenyl-stickstoffoxyd zusammengebracht, ohne daß indessen eine glatte Zusammenlagerung der beiden Radikale feststellbar gewesen wäre. Bei der überaus großen Unbeständigkeit des Bis-[dimethylamino-phenyl]-stickstoffs ist der Versuch nicht entscheidend; er wird mit geeigneteren Komponenten wiederholt werden.

Weiterhin ist die Reaktion der beiden Diaryl-stickstoffoxyde mit Stickstoffdioxyd untersucht worden. Das wichtigste Produkt, das hierbei vom Diphenyl-stickstoffoxyd aus erhalten wurde, ist Bis-[*p*-nitro-phenyl]-stickstoffoxyd, $(\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{O}$, eine prächtig krystallisierte, dunkelrote Substanz, die Monate lang haltbar ist und die gleich den beiden anderen Radikale ein charakteristisches Bandenspektrum besitzt. Wir nehmen an, daß bei ihrer Bildung zuerst die beiden Radikale sich zusammenlagern. Durch Umlagerung entsteht *p*-Nitro-diphenyl-hydroxylamin, das durch NO_2 zu *p* Nitro-diphenyl-stickstoffoxyd dehydriert wird, das dann die gleiche Umsetzung noch einmal erleidet:

¹⁾ B. 48, 1078 [1915].

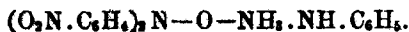


Die Bildungstendenz des Bis-[*p*-nitro-phenyl]-stickstoffoxyds ist so groß, daß es auch auftritt, wenn gleiche Moleküle Diphenyl-stickstoffoxyd und Stickstoffdioxyd mit einander in Reaktion gebracht werden.

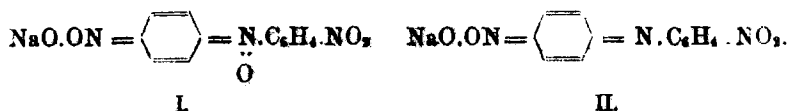
Bei der Einwirkung von NO_2 auf Di-*p*-tolyl-stickstoffoxyd haben wir als einziges Produkt *o,o'*-Dinitro-ditolylamin isolieren können. Dabei haben wir allerdings nicht das Stickstoffoxyd selbst, sondern seine Vorstufe, das Di-*p*-tolyl-hydroxylamin, als Ausgangsmaterial benutzt.

Zur präparativen Darstellung von Bis-[*p*-nitro-phenyl]-stickstoffoxyd setzen wir einfach Diphenyl-hydroxylamin in Benzollösung mit NO_2 um.

Während die bisher angewandten Reduktionsmittel das Radikal des vierwertigen Stickstoffs direkt bis zur Aminstufe abbauen, — schon angesäuerte Jodkaliumlösung wirkt in dieser Weise — macht die Reduktion bei Anwendung von Phenyl-hydrazin beim Diaryl-hydroxylamin Halt. Mit seiner Hilfe ist das *N,N*-Bis-[*p*-nitro-phenyl]-hydroxylamin aus dem Bis-[*p*-nitro-phenyl]-stickstoffoxyd zugänglich geworden, ein besonders schöner, orangegelber Körper von ausgesprochenem Säurecharakter. Wir haben zweierlei Salzformen von ihm angetroffen. Mit Phenyl-hydrazin in ätherischer Lösung liefert das Hydroxylamin ein in der Farbe von diesem kaum abweichendes, orangegelbes Salz, während es von wäßrigem Ammoniak oder von Alkalien mit ungemein intensiver, dunkelblauer Farbe aufgenommen wird. Die Alkalisalze haben ausgesprochenen Farbstoffcharakter und sind kaum merklich hydrolytisch gespalten. Über die Konstitution der beiden Salzreihen kann kein Zweifel bestehen. Im Bis-[*p*-nitro-phenyl]-hydroxylamin haben die beiden Nitrogruppen die an sich neutrale Grundsatzsubstanz zur Säure gemacht. Das orangegelbe Phenyl-hydrazin-Salz ist das normale Additionsprodukt der beiden Bestandteile und hat die Konstitution



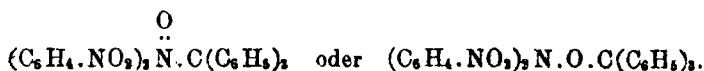
Dagegen gehören die blauen Alkalisalze, die bei Gegenwart von OH -Ionen entstehen, sicherlich einer tautomeren, chinoiden *aci* Nitro-Form an. Sie haben die Struktur I.



Damit, daß wir gezeigt haben, daß ein mit der freien Säure gleichfarbiges Salz existiert, dürfte auch die chinoid Struktur der Farbstoff-artigen Salze der höher nitrierten Diphenylamine bewiesen sein, die im Einklang mit der Auffassung von Hantzsch¹⁾ chinoid formuliert werden müssen.

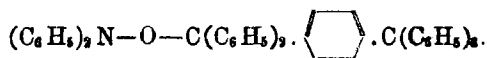
Die rotvioletten Salze des *p,p'*-Dinitro-diphenylamins von der Struktur II erleiden im Gegensatz zu unseren Salzen durch Wasser vollständige Hydrolyse. Es ist durchaus verständlich, daß die von dem fünfwertigen, mit Sauerstoff verbundenen Stickstoff getragene chinoid *aci*-Form eine stärkere Säure darstellt und daher stabiler ist, als das Derivat des dreiwertigen Stickstoffs.

Als letztes Radikal haben wir Triphenylmethyl mit unserer Radikalgruppe vereinigt. Bis-*[p*-nitro-phenyl]-stickstoffoxyd gibt dabei in glatter Reaktion das erwartete Kombinationsprodukt aus je einem Molekül der beiden Teilnehmer. Dabei kann sich der Kohlenstoff des Triphenylmethyls am Stickstoff oder am Sauerstoff fixieren gemäß den Formeln:



Da bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure neben *p,p'*-Diamino-diphenylamin Triphenylcarbinol entsteht, ist der Verbindung die zweite Formel zu geben.

Nicht so einfach verläuft die Umsetzung zwischen Diphenylstickstoffoxyd und Triphenylmethyl. Zwar treten auch hier die beiden Stoffe im äquimolekularen Verhältnis mit einander in Reaktion; das Produkt besteht aber der Analyse nach aus einem Molekül Diphenylstickstoffoxyd und zwei Molekülen Triphenylmethyl. Es hat sich durch katalytische Hydrierung spalten lassen in Diphenylamin und das Carbinol des Ullmann-Borsumschen Kohlenwasserstoffs²⁾, für den Tschitschibabin die Konstitution des *p* Benzhydryl-tetraphenylmethans festgelegt hat³⁾. Daraus ergibt sich für unser Reaktionsprodukt die nachstehende Formel:



Der Verlauf der Reaktion ist sehr merkwürdig. Das Produkt der einfachen Zusammenlagerung der beiden Radikale, das zuerst entstehen muß, scheint noch stark ungesättigt zu sein und sich durch Aufnahme eines zweiten Moleküls Triphenylmethyl erst abzusättigen.

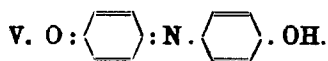
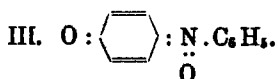
¹⁾ Hantzsch und Hein, B. 52, 493 [1919].

²⁾ B. 35, 2877; Gomberg, ebenda S. 3914 [1902].

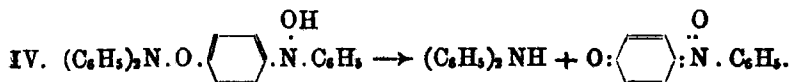
³⁾ B. 37, 4709 [1904].

Der dabei frei werdende Wasserstoff wird von einem zweiten Molekül Diphenyl-stickstoffoxyd aufgenommen, so daß das Verhältnis der reagierenden Komponenten 1:1 bleibt, wie es der Versuch erweist. Es ist uns auch bei vielfacher Wiederholung des Experimentes und unter Abänderung der Versuchsbedingungen nie gelungen, ein anderes Produkt als das beschriebene zu fassen.

Wir haben schließlich noch über eine Umwandlung zu berichten, die das Diphenyl-stickstoffoxyd unter der katalytischen Wirkung verdünnter Mineralsäuren erfährt. Schüttelt man seine ätherische Lösung einige Zeit mit 2-n. wäßriger Salzsäure, so wird es vollkommen umgewandelt unter Disproportionierung in Diphenylamin und eine neuartige, schön krystallisierte, orangegelbe Verbindung, das Chinon-aniloxyd (III):



Den gleichen Zerfall haben wir einige Male auch an einer ätherischen Lösung von Diphenyl-stickstoffoxyd, ohne erkennbare Ursache beobachtet. Man wird diese durchgreifende Verschiebung des Oxydationswertes zwischen zwei Molekülen nicht ohne den Versuch einer näheren Erklärung des Vorganges zur Kenntnis nehmen dürfen. Die Art und Weise, wie sich Triphenylmethyl unter der Wirkung von Chlorwasserstoff oder beim Erhitzen¹⁾ zum Kohlenwasserstoff von Ullmann und Borsum stabilisiert, führt auch hier zu einer befriedigenden Deutung. Es werden sich zwei Radikale in ganz analoger Reaktion, wie dort, zusammenlegen zum Körper von Formel IV, der dann glatt in Diphenylamin und Chinon-aniloxyd zerfallen kann:



Chinon-aniloxyd ist isomer mit dem einfachen Indophenol²⁾ (V), von ihm aber in den Eigenschaften völlig verschieden. Bei der Reduktion geht es in *p*-Oxy-diphenylamin über.

Die Verbindung, die zu weiterer Untersuchung einladet, ist die Grundsubstanz der Farbstoffe, die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol-äther entstehen und die in einer kürzlich erschienenen Abhandlung von K. F. Meyer und Gottlieb-Billroth ausführlich behandelt sind³⁾.

¹⁾ Wieland und Müller, A. 401, 235 [1913].

²⁾ Heller, A. 392, 26 [1912].

³⁾ B. 52, 1476 [1919].

Sieht man sich die Beständigkeit der Diaryl-stickstoffoxyde in Abhängigkeit von der Substitution am Benzolkern an, so vermindert sich die Haltbarkeit vom *p,p*-Dinitroderivat über Diphenyl-stickstoffoxyd zur Di-*p*-tolylverbindung. Der Nitrokörper bleibt monatelang unverändert, Diphenyl-stickstoffoxyd im besten Fall 24 Stunden, Di-*p*-tolyl-stickstoffoxyd 3 Stunden lang. Wir hätten, aus dieser Reihe abgeleitet, für Di-*p*-anisy-l-stickstoffoxyd eine noch kürzere Lebensdauer vorhergesagt, während die Verbindung von den vorhin genannten Autoren, die sie im Gang ihrer Untersuchung auf eigenartigem Wege erhalten haben, zu unserm Erstaunen als auffallend beständig beschrieben wird.

Im Nachstehenden bringen wir außer dem experimentellen Material auch die im Laufe der langen Beschäftigung erworbenen präparativen Verbesserungen für die Ausgangsstoffe.

Versuche.

Darstellung von *N,N*-Diphenyl-hydroxylamin.

Durch einige kleinere Änderungen an der Vorschrift von Wieland und Rösseau¹⁾ läßt sich das Präparat ohne Schwierigkeit in kurzer Zeit und mit guter Ausbeute bereiten. Wir sind von der doppelten Menge Ausgangsmaterial, als dort angegeben, nämlich von 18,4 g Magnesium, 120 g Brom-benzol und 36 g Nitrosobenzol ausgegangen.

Das Nitroso-benzol wurde in einem gut schließenden Vakuum-Exsiccator über festem Ätzkali (ohne Schwefelsäure, die sehr viel C_6H_5NO absorbiert) bis zur annähernden Konstanz scharf getrocknet, die verwendete Menge wurde in 500 ccm absol. Äther durch Schütteln auf der Maschine in Lösung gebracht. Die Reaktionstemperatur von -15° muß genau eingehalten werden. Nach Zugabe des Nitrosobenzols wird die Magnesiumverbindung sofort zersetzt, indem man sie, unter äußerer Kühlung in einen großen Erlenmeyer-Kolben auf soviel Eis gießt, daß aus dem entstehenden Magnesiumhydroxyd ein dicker Brei entsteht, über dem sich der Äther ohne Emulsionsbildung klar abscheidet. Die Ätherlösung kann dann vollständig abgesehen werden, und durch 2—3 maliges Ausschütteln des Rückstandes mit frischem Äther wird alle Substanz herausgeholt. Man trocknet dann 3 Stunden mit einigen Stangen Chlorcalcium und dampft den Äther, was bei den heutigen Ätherpreisen wertvoll ist, aus einem auf $40-50^\circ$ geheizten Wasserbad bei Atmosphärendruck ab. Zum Schluß setzt man bei der gleichen Badtemperatur Vakuum an, durch

¹⁾ B. 45, 496 [1912].

das vor allem auch das aus dem überschüssigen Phenylmagnesiumbromid entstandene Benzol vollständig verdampft werden soll. Dann werden 100 ccm Gasolin zugegeben, und unter gutem Umrühren wird das Diphenyl-hydroxylamin im Kältegemisch zur Krystallisation gebracht.

Eine halbe Stunde nach der Ausscheidung saugt man ab und wäscht mit stark gekühltem Gasolin bis zur Farblosigkeit. Man erhält so bis zu 30 g reines Diphenyl-hydroxylamin, das direkt zu Diphenyl-stickstoffoxyd weiter verarbeitet werden kann.

Gelblich gefärbte Präparate müssen umkrystallisiert werden. Hierzu löst man 30 g der Substanz unter ganz schwacher Erwärmung vorsichtig auf dem Wasserbad in 10 ccm Benzol und bringt durch langsame Zugabe von 50 ccm Gasolin wieder zur Abscheidung. Nach starker Kühlung wird wie oben weiter behandelt. Der abgesaugte Kuchen wird unzerkleinert im braunen Exsiccator getrocknet; das Präparat ist im kompakten Zustand viel länger haltbar, — bis zu 8 Tagen — als wenn man es zerkleinert.

Einige Male haben wir das Diphenyl-hydroxylamin in einer anderen Krystallform, in breiten Blättern, erhalten. In dieser polymorphen Modifikation ist die Substanz weit haltbarer, als in der gewöhnlichen der feinen verfilzten Nadeln; sie hält sich im Vakuum bei Lichtabschluß 12—14 Tage.

I. Diphenyl-stickstoffoxyd.

10 g reines *N,N*-Diphenyl-hydroxylamin werden, in 60 ccm absol. Äther gelöst, nach der von Wieland und Offenbächer¹⁾ angegebenen Vorschrift mit sorgfältig hergestelltem und getrocknetem Silberoxyd dehydriert, am zweckmäßigsten im mäßigen Kältegemisch von -5° . Die klar filtrierte Lösung, vereinigt mit dem Waschäther wird aus einem Wasserbad von 20° im Vakuum eingedampft, dabei krystallisiert bei gut gelungener Operation das Radical des vierwertigen Stickstoffs von selbst aus. Andernfalls dampft man zur Hälfte ab, entnimmt dann eine Reagenzglasprobe, die man mit dem halben Volumen guten Gasolins vermischt und dann in Äther-Kohlensäure bringt. Beim Reiben mit dem Glasstab krystallisiert das Diphenyl-stickstoffoxyd fast regelmäßig aus, die erhaltenen Krystalle werden auf die Hauptlösung übergeimpft, die dann beim weiteren Konzentrieren im Vakuum zu einem dicken Krystallbrei geräth. Man versetzt nun mit wenigen ccm Gasolin, stellt kurz in ein Kältegemisch,

¹⁾ B. 47, 2114 [1914].

saugt ab und wäscht mit einer stark gekühlten Mischung von Äther-Gasolin (1:1). Ausbeute 7—9 g. Eine wichtige Verbesserung gegenüber der früheren Methode besteht außer der fast theoretischen Ausbeute darin, daß man bei Verwendung reiner Materialien ohne feste Kohlensäure auskommen kann. Immerhin sollte man sich bei dem Präparat stets die Möglichkeit ihrer Benutzung sichern.

Diphenyl-stickstoffoxyd kann aus warmem Methylalkohol umkrystallisiert werden und schmilzt dann bei 64°. Ein ganz reines Präparat hält sich in ätherischer Lösung 24 Stunden lang unzersetzt; es konnte nach dieser Zeit noch in Krystallen daraus isoliert werden.

Diphenyl-stickstoffoxyd und Stickoxyd.

In einer Apparatur, die das Arbeiten mit völlig NO_2 -freiem Stickoxyd gestattet, leitet man in die Lösung von 6 g Diphenyl-stickstoffoxyd in 60 ccm absol. Äther solange Stickoxyd unter Eiskühlung ein, bis die dunkelrote Lösung orangefarben geworden ist, was bei einem mäßigen NO -Strom 1—1½ Stunden dauert. Verbrauch ca. 2 Liter. Am Schluß wird das Stickoxyd durch CO_2 verdrängt, dann läßt man, am besten unter Kohlensäure-Druck, verstopft über Nacht stehen und saugt am anderen Tag die schmutzig-gelben Krystalle von *p*-Nitrodiphenyl-nitrosamin, die sich schon bald ausgeschieden und über Nacht vermehrt haben, ab. Die Substanz wird mehrmals aus Alkohol, zum Schluß aus wenig Chloroform umkrystallisiert und schmilzt dann bei 133°. Eine Mischprobe mit einem nach Witt dargestellten Kontrollpräparat hatte den gleichen Schmelzpunkt, dieses unterschied sich auch in den Eigenschaften nicht von unserem Reaktionsprodukt. Die erste Krystallisation betrug 1.2 g.

0.1311 g Sbst.: 0.2839 g CO_2 , 0.0416 g H_2O . — 0.0773 g Sbst.: 12.1 ccm N (18°, 726 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 59.24, H 3.70, N 17.28.

Gef. » 59.06, » 3.55, » 17.54.

Die Mutterlauge hinterließ nach dem Abdunsten des Äthers in offener Schale 5.7 g krystallinischen Rückstand. Durch dreimalige Extraktion mit kaltem Petroläther wurde ihm Diphenyl-nitrosamin entzogen, das nach dem Umkrystallisieren aus warmem Ligroin bei 66.5° schmolz.

0.1276 g Sbst.: 16.3 ccm N (17°, 712 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ON}_2$. Ber. N 14.14. Gef. N 14.09.

Der in Gasolin unlösliche Teil, die Hauptmenge, liefert beim Verreiben mit Äther noch 1.1 g *p*-Nitrodiphenyl-nitrosamin, das wie oben gereinigt wurde. Außerdem war in dem Ätherextrakt, noch durch Schmierer verunreinigt, sowohl diese Substanz als Diphenyl-nitrosamin enthalten.

Wurde die Reaktion zwischen Diphenyl-stickstoffoxyd und NO bei Gegenwart von Diphenylamin vorgenommen — 2 g auf 2 g

Diphenyl-stickstoffoxyd —, so blieb die Bildung des *p*-Nitro-nitrosamins gänzlich aus, der erhaltene Rückstand enthielt neben den Zersetzungsprodukten des gleichzeitig gebildeten Diphenyl-hydroxylamins (vergl. im theoret. Teil) fast ausschließlich Diphenyl-nitrosamin. Bei diesem Versuch wurde das Stickoxyd außer durch Schwefelsäure und Natronlauge noch durch eine vorgelegte Ätherlösung von Diphenylamin gereinigt.

Der in ganz gleicher Weise durchgeführte Versuch unter Zusatz von Di-*p*-tolylamin lieferte entsprechend als einziges isolierbares Reaktionsprodukt in reichlicher Menge Di-*p*-tolyl-nitrosamin, das mit warmem Gasolin dem Rückstand entzogen und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Schmp. 102°.

0 1378 g Sbst.: 15.1 ccm N (20°, 719 mm).

$C_{14}H_{11}ON_2$. Ber. N 12.39. Gef. N 12.12.

Diphenyl-stickstoffoxyd und Triphenylmethyl.

In einen kurzhalsigen Fraktionierkolben von 250 ccm Inhalt, dem mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen ein Einleitungsrohr für CO_2 und ein Tropftrichter aufgesetzt werden kann, füllt man 10 g frisch bereitetes farbloses Hexaphenyl-äthan (Äther-Verbindung), dargestellt aus ganz reinem Triphenyl-chlor-methan durch mehrstündiges Schütteln seiner Benzollösung mit Quecksilber. Der Kolben wird sofort mit Kohlendioxyd ausgespült, ebenso das Abflußrohr des Tropftrichters, durch den man dann 40 ccm Benzol einfließen läßt. Durch vorsichtiges Erwärmen mit kleiner Flamme wird der Kohlenwasserstoff in Lösung gebracht. Nachdem man unter dauerndem Durchleiten von Kohlendioxyd mit Eiswasser gekühlt hat, läßt man die gesättigte Ätherlösung von 6 g Diphenyl-stickstoffoxyd unter gutem Umschütteln ziemlich rasch aus dem Tropftrichter in die mit Eis gekühlte Benzollösung einfließen. Die Zusammenlagerung der beiden Radikale erfolgt anfangs mit so großer Geschwindigkeit, daß man am Hexaphenyl-äthan, genau so wie mit Sauerstoff das Schmidlinsche Phänomen¹⁾ beobachten kann. Nach Zugabe einiger ccm der Ätherlösung wird die Benzollösung für einen Augenblick ganz entfärbt, um dann wieder die gelbe Färbung des durch erneute Dissoziation gebildeten Triphenylmethyls anzunehmen. Später verlangsamt sich die Reaktion, und man muß gegen das Ende hin jeweils einige Zeit warten, um festzustellen, ob die einfallenden Tropfen ihre Farbe noch verlieren. Ist dies nicht mehr der Fall — das Diphenyl-stickstoffoxyd ist jetzt nahezu vollständig zugegeben —, dann verschließt man den

¹⁾ B. 41, 2471 [1908].

Apparat und läßt den Kolben unter Kohlensäure-Druck über Nacht stehen. Dies ist dadurch geboten, daß die Darstellung der beiden Präparate und ihre Umsetzung bis zu diesem Stadium einen ganzen Arbeitstag in Anspruch nimmt. Am andern Tag wird die Reaktionslösung unter Einleiten von CO_2 in die Kapillare am mäßig warmen Wasserbad im Vakuum fast vollständig eingedampft; den schmierigen Rückstand spült man mit 10 ccm Äther in einen kleinen Filtrierstutzen und gießt unter stetem Umrühren solange absol. Alkohol ein, als noch eine Fällung erfolgt. Von dem als helle, teigige Masse ausgefallenen Reaktionsgemisch kann die klare, dunkelbraune Mutterlauge bald abgesehen werden.

Nun knetet man den Teig 10–15-mal mit je 10 ccm Alkohol kräftig durch. Diese Auszüge liefern ebenso wie die erste Lauge beim Verdunsten an der Luft eine bescheidene Krystallisation des Reaktionsprodukts, die, wie unten beschrieben, weiter gereinigt wird.

Die durch das Durchkneten fester und hellfleischfarben gewordene Hauptmenge wird nun zerkleinert in einen Erlenmeyer-Kolben gebracht und darin unter kräftigem Schütteln in 25 ccm Äther gelöst. Meist beginnt nach der Auflösung spontan die Krystallisation einzusetzen. Ist dies nicht der Fall, so muß ein Teil des Äthers abgedampft und die Fällung und Reinigung mit Alkohol wiederholt werden. Die Krystallisation wird $\frac{1}{2}$ Stunde in Eis gestellt, dann abgesaugt und mit eiskaltem Alkohol-Äther 1:1 gewaschen. Ausbeute 4 g. Durch Verarbeitung aller Laugen können noch 1–2 g der Substanz gewonnen werden, im ganzen 40–50% der Theorie.

Dieses Produkt muß noch weiter gereinigt werden. Es wird mit 100 ccm Äther ausgekocht, vom ungelöst bleibenden Anteil saugt man warm ab. Er ist vollkommen rein und schmilzt bei 160° unter Braunfärbung. Die Ätherlösung gibt nach dem Einengen im Vakuum bei starkem Abkühlen eine ebenfalls farblose Krystallisation, die durch weitere Reinigung aus heißem Benzin (Sdp. $70\text{--}100^\circ$) auch auf den Schmp. 160° gebracht wird.

0.1460 g Sbst.: 0.4809 g CO_2 , 0.0814 g H_2O . — 0.1446 g Sbst.: 2.8 ccm N (14° , 698 mm).

$\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{ON}$ Ber. C 89.68, H 5.83, N 2.09.

Gef. » 89.83, » 6.24, » 2.11.

Die Verbindung, die nach den Ausführungen im theoret. Teil (S. 214) aus Diphenylstickstoffoxyd und dem Radikal des Ullmann-Borsumschen Kohlenwasserstoffs $\text{C}_{38}\text{H}_{30}$ zusammengesetzt ist, löst sich in Alkohol, Eisessig, Essigester, Petroläther schwer, etwas leichter, in Äther, leicht dagegen in Benzol, Chloroform, Pyridin.

Die Lösungen nicht ganz reiner Präparate färben sich beim Stehen an der Luft unter Autoxydation rotbraun, die völlig reine Substanz tut dieses nicht. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist olivfarben.

Die Konstitution wurde auf dem Weg der katalytischen Hydrierung und durch Spaltung der Substanz mit ätherischer Salzsäure festgestellt.

0.4 g der reinen Verbindung wurden, in 35 ccm Äther suspendiert, in der Schüttelbirne bei Gegenwart von 0.2 g Palladiumschwarz unter Wasserstoff einen Tag lang geschüttelt. Die verbrauchte Wassermenge ist zu klein, als daß sie hätte festgestellt werden können.

Die abfiltrierte klare Ätherlösung ließ man in einer Schale verdunsten, kochte den krystallinischen Rückstand viermal mit Gasolin aus, welches das Diphenylamin aufnahm, und krystallisierte dann aus Eisessig um. Farblose Krystalle vom nicht ganz scharfen Schmp. 210—215°. Die Analyse stimmte scharf auf das Carbinol von *p*-Benzhydryl-tetraphenyl-methan, $\text{HO.C(C}_6\text{H}_5)_2\text{.C}_6\text{H}_4\text{.C(C}_6\text{H}_5)_2$, dessen Schmelzpunkt nach Tschitschibabin allerdings bei 220° liegen soll¹⁾.

0.0949 g Subst.: 0.3152 g CO_2 , 0.0530 g H_2O .

$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}$. Ber. C 90.79, H 6.02.

Gel. S. 90.58, S. 6.25.

In konz. Schwefelsäure löst sich das Carbinol, wie Tschitschibabin angibt, mit braunroter Farbe, die auf Wasserezusatz verschwindet.

Die Identität unseres Carbinols mit dem des russischen Chemikers ergibt sich mit voller Sicherheit aus dem Ergebnis der Chlorwasserstoff-Spaltung des Diphenyl-stickstoffoxyd-Derivates.

1 g dieser Verbindung wurde, in absol. Äther gelöst, mit einigen ccm gesättigter ätherischer Salzsäure versetzt. Nach kurzem Stehen trat Gelbfärbung auf, die nach einer Viertelstunde wieder verschwunden war. Nach 6 Stunden wurde die Lösung mit Wasser durchgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und dann der Äther im Vakuum fast völlig weggedampft, wobei das Chlorid des vorhin beschriebenen Carbinols sich in Krystallen abschied.

Es wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Die Ätherlauge enthielt Diphenylamin, das wie üblich nachgewiesen wurde (Schmelzpunkt und Nitrosamin). Um Carbinol, das sich beim Schütteln mit Wasser gebildet haben konnte, wieder in das Chlorid zu

¹⁾ B. 37, 4714 [1904].

verwandeln, wurde das erhaltene Produkt, in wenig warmem Benzol gelöst, mit Salzsäuregas behandelt. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle wurden nach dem Absaugen mit Äther gewaschen. Das noch nicht beschriebene Chlorid schmilzt, einige Grade vorher erweichend, bei 225° und besitzt etwa die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das Carbinol. Mit metallischem Zink gibt es ein Methyl.

Zur Überführung in den Kohlenwasserstoff hydrierte man 0.3 g, in 30 ccm absol. Äther aufgeschlämmt, mit getrocknetem Wasserstoff und Palladiumschwarz in der üblichen Weise. Die anfängliche Gelbfärbung (Triarylmethyl) verschwand im Lauf der Reaktion wieder; nach mehrstündigem Schütteln wurde abfiltriert, das Palladium wusch man mit heißem Benzol aus. Der krystallisierte, chlorfreie Rückstand der Lösung schmolz scharf bei 220° und gab mit konz. Schwefelsäure, in der er nicht löslich war, keine Spur einer Färbung, war also vollkommen frei von Chlorid und Carbinol. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol-Gasolin wurde der Schmp. von 221° erreicht.

Die Mischprobe mit einem ganz reinen Präparat des Kohlenwasserstoffs von Ullmann und Borsum (Schmp. 225°) gab keine Depression. Es liegt also zweifellos dieser Kohlenwasserstoff vor.

Die Spaltung des in seiner Konstitution sichergestellten Reaktionsproduktes von Diphenylstickstoffoxyd und Triphenylmethyl (Formel S. 214) durch Chlorwasserstoff müßte neben dem Carbinolchlorid Diphenylhydroxylamin (nicht Diphenylamin) geben. Diphenylhydroxylamin ist aber gegen ätherische Salzsäure nicht beständig, sondern erleidet eine noch nicht näher untersuchte Veränderung, bei der auch Diphenylamin entsteht.

II. Di-*p*-tolyl-stickstoffoxyd, $(\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}:\text{O}$.

Die Darstellung des *N,N*-Di-*p*-tolyl-hydroxylamins erfolgte nach der Angabe von Wieland und Roseau¹⁾. Bei einiger Übung wird das Präparat ebenso leicht und ebenso rein erhalten, wie Diphenylhydroxylamin. Das Reaktionsgemisch aus *p*-Nitroso-toluol und *p*-Tolylmagnesiumbromid braucht nicht über Nacht zu stehen, sondern kann sofort aufgearbeitet werden.

5 g reines Ditolylhydroxylamin werden in 30 ccm absol. Äther gelöst, mit 2–3 g geglühtem Natriumsulfat versetzt und unter Kühlung im Kältegemisch, am besten in einer kleinen Glasstöpselflasche, unter kräftigem Umschütteln mit 5 g reinem trockenem Silberoxyd, das innerhalb 5 Minuten in drei Portionen zugesetzt wird, oxydiert.

¹⁾ B. 48, 1118 [1915].

Nach 7 Minuten wird vorsichtig in einen kleinen Rundkolben abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen, dann wird der Äther im Vakuum mit Kapillare bei Zimmertemperatur möglichst rasch bis stark zur Hälfte abgedampft, hierauf das halbe Volumen Gasolin zugegeben und die Lösung zur Krystallisation in Aceton-Kohlensäure gestellt. Bei gut gelungener Operation krystallisiert das Ditolyl-stickstoffoxyd in prächtigen granatroten Nadeln aus, die abgesaugt und mit einer stark gekühlten Mischung von Äther und Gasolin (1:1) gewaschen werden. Das Präparat ist im Vakuum im Dunkeln höchstens 3 Stunden haltbar und muß sofort nach der Darstellung für weitere Reaktionen verwendet werden. Die Ausbeute beträgt 3 g. Aus der Mutterlauge können noch 1–2 g reines Ditolyl-hydroxylamin zurückgewonnen werden, indem man vorsichtig bis zur Entfärbung Phenyl-hydrazin zutropft, im Vakuum eindampft und den Rückstand vorsichtig aus Benzol-Gasolin umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des Ditolyl-stickstoffoxyds liegt bei 59–60°.

0.1478 g Sbst.: 8.5 ccm N (17°, 711 mm).

$C_{14}H_{14}ON$. Ber. N 6.60. Gef. N 6.33.

Bestimmung der ausgeschiedenen Jodmenge: 0.1922 g Substanz, in Äther gelöst, machten aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung von 1 g Jodkalium in wenig verdünntem Eisessig die 26.06 ccm $\frac{1}{10}$ entprechende Menge Jod frei. Berechnet 27.20 ccm. Nach 10 Minuten wurden von der gleichen Substanzmenge nur noch 21.88 ccm $\frac{1}{10}$ Jod ausgeschieden. Das entstandene Di-*p*-tolylamin wurde gleichzeitig in reiner Form isoliert.

Das Absorptionsspektrum des Ditolyl-stickstoffoxyds weist zwei Banden auf mit dem Maximum bei 526 und 570 μ .

Läßt man die Substanz einige Stunden stehen, so sintert sie zu einer dunklen, halbkrySTALLINISCHEN Masse zusammen, aus der sich mit Petroläther reines Di-*p*-tolylamin vom Schmp. 79° extrahieren ließ.

Di-*p*-tolyl-stickstoffoxyd und Stickoxyd.

Beim Einleiten des reinen Gases unter den notwendigen Vorichtsmaßregeln in die mit Eis gekühlte Ätherlösung (1:15) der frisch bereiteten Substanz geht nach kurzer Zeit die dunkelrote Farbe in eine hell-orangegelbe über. Man verdrängt nun möglichst rasch das im Apparat und in der Lösung enthaltene Stickoxyd durch trocknes Kohlendioxyd, dampft im Vakuum die Hälfte des Äthers ab, stellt den Kolben in ein Kältegemisch und saugt den nach kurzer Zeit auskrystallisierten gelben Körper ab, den man mit wenig eiskaltem Äther wäscht. Die Ausbeute beträgt bei der großen Löslichkeit der Verbindung nur etwa 20% der Theorie. Das Reaktionsprodukt wird aus wenig Alkohol vorsichtig umkrystallisiert. Hellgelbe, feine Nadeln, die bei 93° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen. Die feste

Substanz, wie auch die Lösungen färben sich beim Aufbewahren rasch dunkler. Die Löslichkeit in Benzol und Äther ist groß, geringer in Alkohol.

0.1735 g Sbst.: 0.4406 g CO₂, 0.0936 g H₂O. — 0.1286 g Sbst.: 13.8 ccm N (18°, 712 mm).

C₁₄H₁₄O₂N₂. Ber. C 69.42, H 5.83, N 11.57.

Gef. » 69.26, » 6.04, » 11.79.

Die neue Verbindung hat demnach die Zusammensetzung von Ditolyl-stickstoffoxyd plus NO. Vom isomeren *o*-Nitro-ditolylamin¹⁾ unterscheidet sie sich scharf im Aussehen; dieses ist orangerot und beständig. Die Mischprobe damit schmolz schon gegen 70°. Ammoniakalische Silberlösung wird nicht reduziert (also kein Nitroso-ditolyl-hydroxylamin). Die Verbindung gibt die Liebermannsche Reaktion, mit Diphenylamin-Schwefelsäure die bekannte Blaufärbung, aus angesäuerter Jodkalium-Lösung wird Jod frei gemacht. Diese Reaktionen sprechen für Ditolylnitramin. Jedoch haben die Reduktionsversuche, die bei der Kostbarkeit des Materials noch nicht abgeschlossen werden konnten, diese Möglichkeit nicht bestätigt. Zur Konstitutionsfrage vergl. man im übrigen die Ausführungen im theoret. Teil auf S. 211/212.

N,N-Di-*p*-tolyl-hydroxylamin und Stickstoffdioxyd.

Eine Lösung von 1 g Ditolyl-hydroxylamin in 8 ccm Äther und 4 ccm Benzol, beide wasserfrei, wird unter Kühlung im Kältegemisch tropfenweise mit 0.5 g (2 Mol) in gleicher Weise gelösten Stickstoffdioxyds versetzt. Das Stickstoffdioxyd wird fast vollständig aufgenommen, die Lösung wird erst rot, dann braun und schließlich dunkel. Man fällt nun mit Gasolin vorsichtig die Schmieren aus, bis die Lösung hellorange geworden ist, filtriert, läßt an der Luft verdunsten und krystallisiert den krystallinischen Rückstand mehrmals aus Benzol um. Man gewinnt so das Reaktionsgemisch in zinnoberroten Nadeln, die nach Schmp. (192—193° unter Zersetzung) und Analyse identisch sind mit *o,o'*-Dinitro-di-*p*-tolylamin.

0.1450 g Sbst.: 0.3086 g CO₂, 0.0652 g H₂O. — 0.1449 g Sbst.: 19.0 ccm N (18°, 709 mm).

C₁₄H₁₂O₄N₂. Ber. C 58.53, H 4.53, N 14.63.

Gef. » 58.04, » 5.03, » 14.35.

Auffallend ist bei dieser Reaktion, daß durch NO₂ der vierwertige Stickstoff, der als erstes Reaktionsprodukt aus dem Hydroxylamin entsteht, zur Aminstufe abgebaut wird. Sicherlich spielt hierbei

¹⁾ Dargestellt nach Lellmann, B. 15, 831 [1882].

das aus der Oxydationswirkung von NO_2 hervorgehende Stickoxyd eine Rolle, das wohl in gleicher Weise wirkt, wie dies für die Reaktion zwischen Diphenyl-stickstoffoxyd und Stickoxyd erörtert worden ist (S. 211)

III. Bis-[*p*-dinitro-diphenyl]-stickstoffoxyd, ($\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4$) $_2\text{N}:\text{O}$.

Wir beschreiben zuerst die Gewinnung dieser Substanz aus Diphenyl-stickstoffoxyd und Stickstoffdioxyd. 2 g Diphenyl-stickstoffoxyd, in 16 ccm Benzol und 4 ccm Äther gelöst, werden unter guter Kühlung im Kältegemisch mit 1.5 g NO_2 (3 Mol.), gleichartig gelöst, tropfenweise versetzt. Durch anhaltendes Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstab wird die Krystallisation angeregt, die das dinitrierte Stickstoffoxyd in schönen dunkelroten Krystallen liefert. Sie werden nach 10 Minuten abgesaugt und mit Äther-Gasolin (1:1) gewaschen. Der Körper zeigt sofort den richtigen Schmelzpunkt von 109° . Auch bei Anwendung von nur einem Mol. NO_2 ist der Dinitrokörper nach gleichem Vorgang erhalten worden.

Zur präparativen Darstellung ist es bequemer, vom Diphenylhydroxylamin auszugehen: Zu 5 g Diphenylhydroxylamin, das in 40 ccm Äther und 20 ccm Benzol gelöst ist, läßt man unter guter Kühlung im Kältegemisch und unter gutem Umschütteln 2.5 g Stickstoffdioxyd, gleichartig gelöst und stark vorgekühlt, langsam zufließen. Aus der dunkelroten Lösung scheiden sich bald schimmernde tiefrote Kryställchen aus, die nach kurzem Stehen abgesaugt und mit einem Gemisch von Äther und Gasolin (1:1), in dem die Substanz schwer löslich ist, gründlich gewaschen werden. Das Dinitro-diphenylstickstoffoxyd ist gleich rein, die unter starken Verlusten aus Chloroform-Äther umkrystallisierte Verbindung hat den gleichen Schmelzpunkt wie das Rohprodukt, 109° unter heftiger Zersetzung.

0.1525 g Sbst.: 0.2942 g CO_2 , 0.0468 g H_2O . — 0.1418 g Sbst.: 20.0 ccm N (16° , 707 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_4$. Ber. C 52.54, H 2.92, N 15.34.

Gef. » 52.61, » 3.43, » 15.50.

In den meisten Lösungsmitteln ist die Verbindung schwer löslich, verhältnismäßig leicht in Essigester (1:50) und Chloroform (1:30). In Benzol ist das Verhältnis 1:300. Das dinitrierte Diphenylstickstoffoxyd ist sehr beständig, der Schmelzpunkt eines reinen Präparates war nach 3 Monaten nur um 1° heruntergegangen. In konzentrierter Schwefelsäure ist die Lösungsfarbe braun. Wäßrige Lauge greift nicht sofort an, erst nach einigem Schütteln färbt sie sich violett, wohl von entstandenem Dinitro-diphenylhydroxylamin. Auch beim

Schütteln mit verdünnter Mineralsäure erfolgt eine Veränderung. Das neue Diaryl-stickstoffoxyd besitzt gleich seinen Vorgängern ein charakteristisches Bandenspektrum; mit dem Taschenspektroskop erkennt man zwei Absorptionsbanden mit dem Maximum bei 515 und 550 μ .

Reduktion.

1. Mit Zinnchlorür und Salzsäure. Um die Stellung der Nitrogruppen zu erkennen, wurden 0.4 g des Radikals, in Alkohol aufgeschlemmt, mit 4 g Zinnchlorür in 5 ccm konz. Salzsäure versetzt. Die Farbe schlägt in Orange um, da in der Kälte Dinitrodiphenyl-hydroxylamin vom Schmp. 90° (siehe unten) gebildet wird. Die weitere Reduktion geht auffallend langsam vor sich; erst nach halbstündigem Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbad war sie vollständig. Beim Abkühlen schied sich jetzt ein krystallinisches, farbloses Zinndoppelsalz aus, das abgesaugt, in Wasser gelöst und mit Natronlauge zersetzt wurde. Die mit Äther isolierte Base erwies sich durch ihre Luftempfindlichkeit, ihren Schmelzpunkt (158°) und ihre Farbreaktion mit Eisenchlorid als *p,p'*-Diamino-diphenylamin¹⁾.

2. Mit Phenyl-hydrazin: *N,N*-Bis-[*p*-nitro-phenyl]-hydroxylamin. 1 g des Diphenyl-stickstoffoxyds, in 10 ccm Äther suspendiert, wird unter Eiskühlung tropfenweise mit Phenyl-hydrazin versetzt, bis die Substanz gelöst ist und die unter Stickstoffentwicklung erfolgende Aufhellung der Lösung ihr Ende erreicht hat. Man filtriert jetzt sofort durch ein Faltenfilter, worauf beim starken Abkühlen alsbald das hellorangerote Phenyl-hydrazin-Salz des Dinitro-diphenyl-hydroxylamins in sternförmig gruppierten Prismen auskrystallisiert. Schmp. 126° unter Zersetzung.

0.1466 g Sbst.: 0.3032 g CO₂, 0.0618 g H₂O. — 0.1521 g Sbst.: 25.1 ccm N (14°, 696 mm).

C₁₈H₁₇O₄N₄. Ber. C 56.37, H 4.47, N 18.28.

Gef. • 56.41, • 4.72, • 17.98.

Durch verdünnte Salz-säure wird Phenyl-hydrazin weggenommen. Es liegt also ein mit der nachstehend beschriebenen Säure gleichfarbiges Salz vor.

Um diese direkt zu erhalten, schüttelt man die Ätherlösung von oben zweimal mit 3-proz. Salzsäure aus, trocknet mit Chlorcalcium, dampft auf die Hälfte ein und setzt etwas Gasolin zu. Beim Abkühlen in Eis kommt der Körper langsam in sternförmig gruppierten, dunkel-orangefarbenen Krystallen mit stahlblauem Oberflächenglanz

¹⁾ B. 11, 1097 [1878].

heraus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 90° unter Zersetzung schmelzen. Es liegt das freie *N,N*-Bis-[*p*-nitro-phenyl]-hydroxylamin vor.

0.1369 g Sbst.: 0.2643 g CO₂, 0.0392 g H₂O. — 0.1417 g Sbst.: 19.0 ccm N (14°, 716 mm).

C₁₂H₈O₆N₂. Ber. C 52.34, H 3.30, N 15.28.

Gef. „ 52.65, „ 3.20, „ 15.03.

Dinitro-diphenylhydroxylamin ist in organischen Lösungsmitteln erheblich leichter löslich als sein Stickstoffoxyd, in das es durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Silberoxyd leicht übergeht. In konz. Schwefelsäure lösen sich die beiden Stoffe mit brauner Farbe. Charakteristisch für das Hydroxylamin sind die tief dunkelblauen Alkalisalze, die sich von ihm ableiten. Wenn man seine Ätherlösung mit ganz verdünnter Lauge schüttelt, wird ihr das Hydroxylamin unter Umlagerung zum chinoiden *aci*-Nitrosalz (vergl. im theoret. Teil) entzogen; die Lauge färbt sich tiefblau und scheidet beim Ansäuern das Hydroxylamin sofort wieder in seiner ursprünglichen orangegelben Form aus. Stärkere Laugen geben bei der Schwerlöslichkeit der chinoiden Salze eine fast schwarze Salzfallung, die aus feinen Nadeln zusammengesetzt ist. Wäßriges Ammoniak verhält sich ebenso. Die blauen Salze werden von Silberoxyd nicht oxydiert, ein Verhalten, das aus der chinoiden Formulierung ohne weiteres hervorgeht. Wie die Farbstoffsalze mit Brom, Benzoylchlorid, Äthyljodid reagieren, muß noch näher untersucht werden.

Bis-[*p*-nitro-phenyl]-stickstoffoxyd und Stickoxyd.

In die Lösung von 1 g Substanz in 50 ccm Chloroform wurde unter Eiskühlung und unter Beachtung der beim Arbeiten mit Stickoxyd erforderlichen Vorsichtsmaßregeln ein Strom dieses Gases eingeleitet. Die dunkelrote Farbe ging bald in Orange über. Nach dem Verdrängen des Stickoxyds durch Kohlensäure wurde die Hauptmenge des Chloroforms im Vakuum abgedampft, die ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und mit wenig stark gekühltem Chloroform gewaschen. Das Produkt zeigte alle zu erwartenden Eigenschaften des Bis-[*p*-nitro-phenyl]-nitramins; es gab die Liebermannsche Reaktion, die blaue Farbreaktion mit Diphenylamin-Schwefelsäure, aus angesäuerter Jodkaliumlösung machte es Jod frei. Alkoholisches Kali rief die intensive Rotfärbung des Kaliumsalzes vom *aci*-Dinitro-diphenylamin hervor, das durch Wasserzusatz unter Entfärbung hydrolytisch zerlegt wurde. Beim Umkrystallisieren aus Essigester wurde das Nitramin zersetzt. Man erhielt reines *p,p'*-Dinitro-diphenylamin vom Schmp. 213—215°, das mit einem nach Lell-

mann¹⁾ dargestellten Kontrollpräparat verglichen und durch Mischprobe (Schmp. 214°) mit ihm identisch befunden wurde.

Bis-[*p*-nitro-phenyl]-stickstoffoxyd und Triphenylmethyl.

Anders als beim einfachen Diphenyl-stickstoffoxyd, tritt sein Diniterderivat in normaler Weise mit dem Kohlenwasserstoff-Radikal zusammen. Zur Benzollösung von 6 g Triphenylmethyl läßt man unter den gleichen Bedingungen, wie sie für jene Reaktion angegeben sind, (S. 219), eine Suspension von 5.2 g fein gepulvertem Dinitrokörper in wenig absolutem Äther aus dem Tropftrichter allmählich zufließen. Beim Schütteln tritt sofort Lösung ein, die Farbe wird bräunlich und bleibt so, bis das Stickstoffoxyd ganz zugegeben ist. Ein kleiner Überschuß davon macht sich durch Umschlag nach rot bemerkbar. Schon während der Reaktion kommt das Produkt in schönen, hellgelben Krystallen zur Ausscheidung. Nach einstündigem Stehen saugt man ab und wäscht mit Äther nach. Ausbeute 6.3 g. Die nahezu reine Verbindung wird in kleinen Anteilen aus Pyridin umkrystallisiert und erscheint daraus in hellgelben, rhombischen Täfelchen mit abgestumpften Ecken. Auch Benzol und Nitro-benzol (von 120—130°) eignen sich als Krystallisationsmittel, in den übrigen Solventien ist die Löslichkeit zu gering. Die Substanz schmilzt bei 180° unter Zersetzung.

0.1400 g Sbst.: 0.3705 g CO₂, 0.0634 g H₂O. — 0.1581 g Sbst.: 12.0 ccm N (17°, 709 mm).

C₃₁H₂₃O₅N₂. Ber. C 71.92, H 4.48, N 8.13.

Gef. » 72.17, » 5.07, » 8.33.

Von konz. Schwefelsäure wird der Körper, das *N,N*-Bis-[*p*-nitro-phenyl]-*O*-triphenylmethyl-hydroxylamin, (O₂N.C₆H₄)₂N.O.C(C₆H₅)₃, mit orangebrauner Farbe aufgenommen; Wasser fällt gelbe Flocken. Durch alkoholische Lauge wird es in der Kälte nicht verändert.

Bei der Hydrierung entsteht Triphenyl-carbinol und *p,p'*-Diamino-diphenylamin. 0.5 g der fein gepulverten Substanz wurden, in 40 ccm Äther suspendiert, 2 Stdn. mit 0.3 g Palladiumschwarz unter Wasserstoff geschüttelt. Nach dieser Zeit war die 7 Molen entsprechende Wasserstoffmenge aufgenommen (2.46 % anstatt 2.71 %), die Verbindung hatte sich gelöst. Die farblose Lösung wurde nach dem Abfiltrieren mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt und aus diesem Auszug durch Lauge die Base freigemacht, die sich als reines *p*-Diamino-diphenylamin vom Schmp. 156° erwies und die

¹⁾ B. 15, 827 [1882].

charakteristische Farbreaktion auf Indamin gab. Im Äther war reines Triphenyl-carbinol enthalten. Aus Alkohol umkrystallisiert Schmp. 162°. Die Identität wurde durch Mischprobe mit einem Kontrollpräparat sichergestellt.

Umwandlung von Diphenyl-stickstoffoxyd in Chinon-aniloxyd (Form. III) und Diphenylamin.

Das reine Diphenyl-stickstoffoxyd ist auffallenderweise gegen wäßrige verdünnte Alkalien beständig. (Durch alkoholisches Kali wird es in noch nicht näher untersuchter Weise ziemlich rasch zersetzt.) Seine Ätherlösung, 6 Stdn. mit 2 n. Natronlauge auf der Maschine geschüttelt, enthielt noch die unveränderte, krystallisierbare Verbindung. Ebenso langes Schütteln mit Wasser ruft auch keine Zersetzung hervor. Dagegen greift 2 n. Salzsäure unter den gleichen Bedingungen schnell an, und nach 1 1/2-stündigem Schütteln ist kein Diphenyl-stickstoffoxyd mehr vorhanden. Die Farbe der Lösung ist braun geworden, und in reichlicher Menge haben sich die braungelben Krystalle des Chinon-aniloxys ausgeschieden, die man absaugt und nach dem Trocknen aus Essigester umkrystallisiert. Beim raschen Erkalten kommt die Verbindung in feinen, verfilzten, hellbraunen Nadeln heraus, aus einer in der Hitze nicht gesättigten Lösung langsam in zentimeterlangen glänzenden Prismen mit dunkler Oberflächenfarbe. Der Schmelzpunkt liegt bei 142°.

0.1441 g Sbst.: 0.3823 g CO₂, 0.0622 g H₂O. — 0.1489 g Sbst.: 9.2 ccm N (19°, 716 mm).

C₁₂H₉O₃N. Ber. C 72.36, H 4.52, N 7.04.

Gef. » 72.36, » 4.83, » 6.81.

Chinon-aniloxyd ist in den Alkoholen, in Benzol, Chloroform leicht löslich, weniger leicht in Essigester, schwer in Äther. Es ist lange Zeit haltbar; bei einem Präparat war der Schmelzpunkt nach einem Jahr nur auf 136—137° gesunken. Von kalter Natronlauge wird es nicht verändert, beim Erwärmen löst es sich unter Zersetzung mit roter Farbe. Von starken wäßrigen Mineralsäuren wird es mit gelber Farbe gelöst. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist orange.

Die Eisessiglösung wird durch Zinkstaub unter Entfärbung reduziert. Man verdünnt die filtrierte Lösung mit Wasser, neutralisiert mit Soda und äthert mehrmals aus. Die Ätherlösung enthält p-Oxydiphenylamin. Sie wurde nach dem Trocknen mit Chlorcalcium mit Silberoxyd geschüttelt, wobei jener Körper glatt zu Chinon-anil vom Schmp. 98° dehydriert wurde.

Neben Chinon-anil entsteht bei der Disproportionierung von Diphenyl-stickstoffoxyd Diphenylamin. Es ist in der Ätherlauge enthalten, von der jene Verbindung abfiltriert wurde. Man läßt den Äther verdunsten, zieht den Rückstand einige Male mit warmem Gasolin aus und isoliert so Diphenylamin in reinem Zustand mit dem Schmp. 54°.

In einigen Fällen ist diese Umwandlung von selbst vor sich gegangen in frisch bereiteten Ätherlösungen des Diphenyl-stickstoffoxyds, aus denen dieses Präparat nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Nach einigem Stehen war Chinon-aniloxyd in prächtigen Nadeln ausgeschieden. Dabei haben wir einmal von 5 g Diphenyl-hydroxylamin aus 2.1 g Chinon-aniloxyd und 1.4 g Diphenylamin erhalten, während der Theorie nach 2.8 g und 1.6 g entstehen sollten. Die Ursache dieser spontanen Veränderung haben wir nicht feststellen können.

28. G. Schroeter: Über die Konstitution der Acyl-anthranilsäure-anhydride.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Tierärztlichen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 30. Dezember 1919.)

Unter dem Titel »Über die Konstitution der Acylantranile, Lactimide und Lactimone« haben G. Heller und H. Lauth im letzten Heft dieser Berichte¹⁾ eine Abhandlung veröffentlicht, in welcher sie auf der ersten Seite sagen: »Es wird ihr (dem Anhydrid der Anthranoyl-anthranilsäure) vom Darsteller, G. Schroeter, die dem Typus (I.) entsprechende Formel zuerteilt, ohne daß hierfür ein Beweis erbracht wurde«.

Dazu wird nur meine Abhandlung in diesen Berichten 40, 1619 [1916] zitiert. Ich habe mich aber in Gemeinschaft mit O. Eisleb in den A. 367, 101 ff. ausführlicher hierzu geäußert und durch folgende Argumentation einen Beweis für die Struktur der sogenannten »Acyl-anthranile« erbracht:

Während alle diejenigen Acyl-anthranilsäuren, welche die Gruppierung .NH.CO. enthalten, welche letztere, wie aus zahlreichen ähnlichen Beispielen hervorgeht, auch in der desmotropen Form .N:C(OH). reagiert, leicht monomolekulare Anhydride bilden, welche, nach gleichfalls zahlreichen Analogien der »Orthokondensation«, sechsgliedrige Orthokondensationsprodukte der Formel I darstellen, geben diejenigen Acyl-anthranilsäuren, welche zu obiger Desmotropie

¹⁾ B. 52, 2295 [1919].