

# Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

1920, Nr. 8

— Abteilung B (Abhandlungen) —

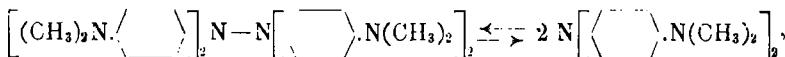
18. September

## 148. Heinrich Wieland: Zur Kenntnis der basischen Tetraaryl-hydrazine. (XXII. Über ditertiäre Hydrazine.)

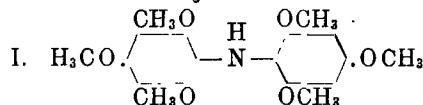
[Aus dem Chem. Laboratorium d. Akademie d. Wissenschaften und aus dem Orgau.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 17. Mai 1920.)

Bei der Fortführung der Untersuchung über die ditertiären aromatischen Hydrazine hat sich das schon vor längerer Zeit aufgestellte Prinzip, nach dem die Dissoziation an der Hydrazin-Bindung zu den freien Radikalen des zweiwertigen Stickstoffs durch positive Substituenten an den Benzolkernen gesteigert wird, als beste bewährt und bewährbarkeit. Vor 5 Jahren konnte ich über das *p*-Tetra-dimethylamino-tetraphenylhydrazin berichten<sup>1)</sup>, das in Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur weitgehend in die Radikale des Bis-dimethylamino-diphenylstickstoffs gespalten ist:

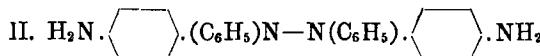


in Benzol zu 10%, in Nitro-benzol sogar zu 21%. Das ganze Gebiet der basischen Tetraaryl-hydrazine ist inzwischen systematisch bearbeitet und in manchen Punkten abgerundet worden. In diesem Zusammenhang haben bemerkenswerte Resultate auch Versuche ergeben, das von Mannich<sup>2)</sup> entdeckte Hexamethoxy-diphenylamin (I.)



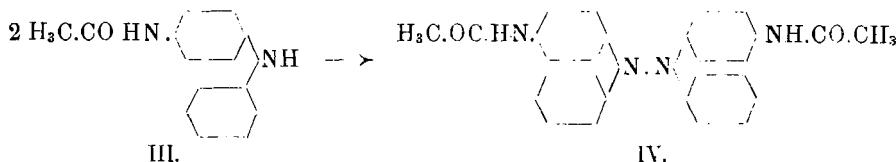
in das entsprechende, durch 12 Methoxylgruppen substituierte Hydrazin überzuführen. Auch darüber soll in der vorliegenden Abhandlung berichtet werden.

Will man die sonst so brauchbare Methode der Oxydation von Diarylaminen für die Synthese des einfachsten basischen Hydrazins, des *p*-Diamino-tetraphenylhydrazins (II.), anwenden, so stößt

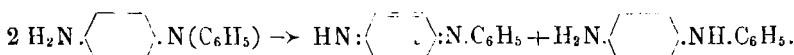


<sup>1)</sup> B. 48, 1078 [1915].    <sup>2)</sup> Ar. 242, 501 [1904].

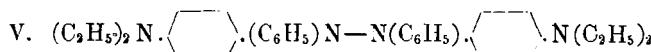
man auf die Konkurrenzreaktion des Überganges in Chinon-Abkömmlinge. *p*-Amino-diphenylamin geht, als freie Base oxydiert, in Phenylchinondiimin über, das sich in saurer Lösung bekanntlich zum Emeraldin polymerisiert. Dagegen führt die Oxydation der in der Aminogruppe acetylierten Base (III.) in nicht saurem Medium nicht, wie zu befürchten war, zu dem acetylierten Chinon-diimin, sondern es entsteht in ziemlich glatter Reaktion das gewünschte Hydrazin (IV.):



Die neue Verbindung besitzt, wie zu erwarten war, kein starkes Dissoziationsvermögen. Sie gleicht etwa dem Tetratolyl-hydrazin, zeigt wie dieses die eigenartige, durch intensive Violettfärbung kennliche Salzbildung und wird ebenso durch Säuren leicht zerlegt. Aber auch durch Alkalien ließ sich bis jetzt die beabsichtigte Abspaltung der Acetylgruppen nicht durchführen, da, wie man nachträglich erkannte, die basischen Tetraaryl-hydrazine auch durch sie zersetzt werden. Die durch äußere Gründe unterbrochenen Versuche zur Isolierung des Diamino-tetraphenylhydrazins, an denen Hr. J. Sureda beteiligt war, sollen später wieder aufgenommen werden. Es interessiert uns dabei außer dem Dissoziationsgrad die Frage, ob die bei den anderen Hydrazinen festgestellte Disproportionierung hier zu Chinondiimin und Amin führt:



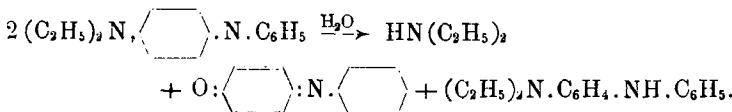
Viel leichter war das in den Aminogruppen durch Alkyl substituierte Diamino-tetraphenylhydrazin zu erhalten. Die chinoide Konkurrenz war bei Diarylaminen von der Art des *p*-Dimethylamino-diphenylamins,  $(\text{CH}_3)_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{NH.C}_6\text{H}_5$ , ausgeschlossen. Diese Base ist durch die eigentümliche Bildungsweise aus *p*-Nitroso-*N*-dimethylanilin und Phenyl-hydrazin<sup>1)</sup> nur in sehr geringer Menge zugänglich gewesen; es wurde daher mit wesentlich besserem Erfolg nach der gleichen Methode die noch nicht beschriebene Diäthylbase hergestellt und der Oxydation unterworfen. *p*-Tetraäthyl-diamino-tetraphenylhydrazin (V.) zeigt ungefähr den Disso-



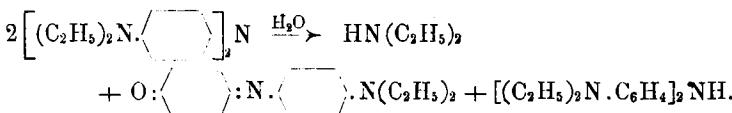
<sup>1)</sup> O. Fischer und L. Wacker, B. 21, 2611 [1888].

ziationsgrad des Tetraanisyl-hydrazins<sup>1)</sup>). Es löst sich schon in der Kälte unter sichtbarer Färbung, in der sich die Dissoziation zum *p*-Diäthylamino-diphenylstickstoff verrät. Unter den gleichen Bedingungen werden auch sehr rasch Stickoxyd und Triphenylmethyl addiert. Ebenso zeigt das Hydrazin die für die basischen Tetraaryl-hydrazine charakteristische Empfindlichkeit gegen Wasser.

Es zerfällt dabei — in Gestalt der dissozierten Radikale — in *p*-Diäthylamino-diphenylamin, Chinon-anil und Diäthylamin nach folgender Gleichung:

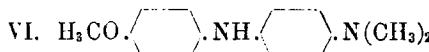


Beim *p*-Tetramethyldiamino-diphenylstickstoff ist diese Reaktion genau studiert und auch theoretisch erörtert worden. Während Tetramethyldiamino-diphenylamnia zum entsprechenden Hydrazin dehydriert werden konnte, gelang dies bei der homologen Tetraäthylbase nicht. Hier ließ sich als Reaktionsprodukt der dem Phenolblau entsprechende chinoide Farbstoff isolieren, dessen Bildung nach den gewonnenen Erfahrungen nicht zweifelhaft sein kann. Sicher entsteht auch hier zuerst das erheblich dissozierte Hydrazin, dessen Radikal durch das bei der Oxydation entstehende Wasser alsbald in der oben geschilderten Weise zerfällt gemäß der Gleichung:



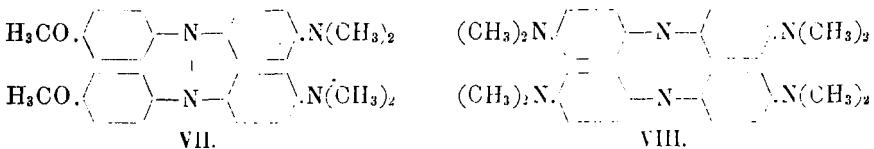
Dagegen ist die Darstellung eines neuen, sehr stark dissozierten Hydrazins, des *p,p'*-Dimethoxy-bis-dimethylamino-tetraphenylhydrazins in Gemeinschaft mit Fr. E. Haas gegückt.

Wir haben das noch nicht beschriebene *p*-Methoxy-*p*'-dimethylamino-diphenylamin (VI.) unter den gleichen subtilen Be-

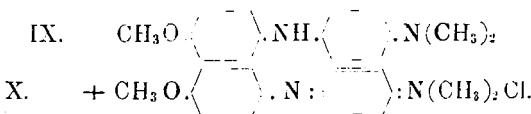


dingungen, wie die Tetramethyl-diamino-Base, in Pyridin-Äther-Lösung mit Silberoxyd dehydrieren können. Das neue Hydrazin (VII.) schließt sich dem bisher an der Spitze der in Radikale dissoziierenden Hydrazine stehenden *p*-Tetra-dimethylamino-tetraphenylhydrazin (VIII.) im Dissoziationsgrad und in der Unbeständigkeit aufs engste an.

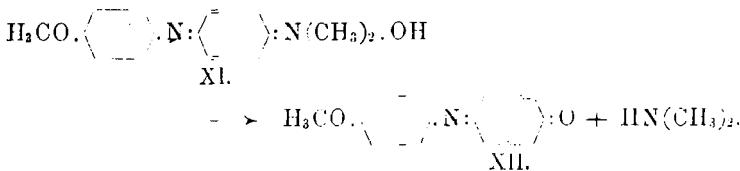
<sup>1)</sup> B. 45, 2600 [1912].



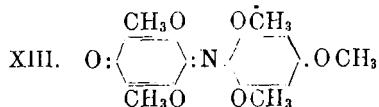
Wir sehen auch hier wieder den der Dimethylaminogruppe nahe kommenden Einfluß von Methoxyl auf die Dissoziation am Stickstoff. In einer wichtigen Reaktion unterscheiden sich aber die beiden Hydrazine grundlegend. Während die vierfach durch Dimethylamino substituierte Verbindung mit Säuren farblose Salze liefert, zerfällt das neue Hydrazin dabei augenblicklich in Diarylamin- (IX.) und Chinonimmoniumsalz (X.):



Durch Wasser erfährt das neue Radikal des zweiwertigen Stickstoffs die gleiche Veränderung wie Bis-dimethylamino-diphenylstickstoff: Disproportionierung in Diarylamin und die violette, wasserlösliche Imoniumbase (XI.), die auf Alkalizusatz sofort in Dimethylamin und Chinon-anisil (XII.) zerlegt wird:

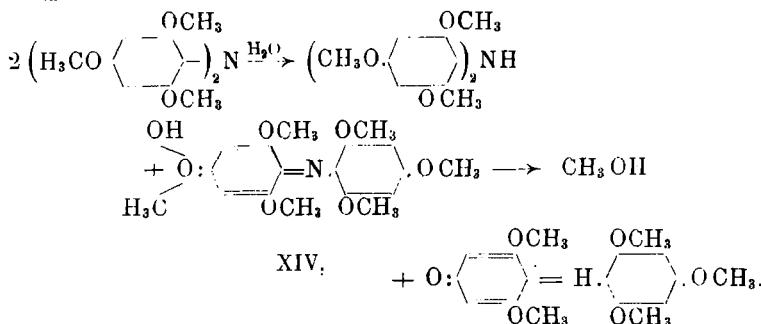


Diese typische »Wasserreaktion« erklärt auch das Ergebnis der Dehydrierungsversuche am Hexamethoxy-diphenylamin (I.), das wegen seiner Beziehungen zum Phloroglucin kurz als Diphlorylamin bezeichnet werden soll. Es gelang hier auf keine Weise, zum Hydrazin zu kommen, dessen Synthese wegen der vollständig besetzten *ortho*- und *para*-Stellungen besonders lebhaft erstrebt wurde. Diphlorylamin gibt, mit Silberoxyd in Äther oder Aceton geschüttelt, sofort eine intensiv violette Lösung, aus der das prächtig krystallisierte Chinon der Formel XIII. isoliert werden kann. Die über-



raschende Leichtigkeit, mit der hier eine Methoxylgruppe abgespalten wird, lässt sich meiner Meinung nach nur wie oben aus der inter-

mediären Bildung des Hydrazins bzw. seines Diarylstickstoffs erklären, der momentan sich mit dem gebildeten Wasser umsetzen wird. In der Gruppe der tertiar-basischen Hydrazine ist die Farbbase, das Imoniumhydroxyd, experimentell nachgewiesen. Die isologe Methoxylgruppe wird über die chinoide Oxoniumbase (XIV.) gleichartig zerfallen:

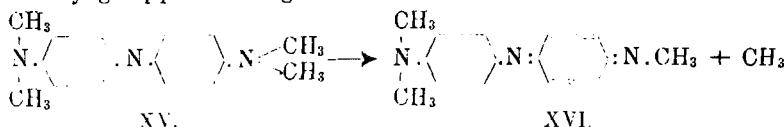


Die Konstitution des violetten Pentamethoxy-chinonanils (XIII.) wurde durch Reduktion zum Phenol sicher gestellt.

### Zur Dehydrierung des $\gamma$ -Tetramethyldiamino-diphenylamins. Über Trimethyl-indamin.

Von den Oxydationsprodukten des Tetramethyldiamino-diphenylamins ist das zweite, das Trimethyl-indamin, noch näher zu besprechen. Die zitierte Abhandlung hat nur das Hydrazin zum Gegenstand gehabt.

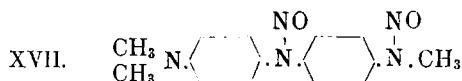
Die Auffassung, daß die Tetramethylbase durch Silberoxyd unter Abspaltung von H und  $\text{CH}_3$  zum Trimethyl-indamin (XVI.) oxydiert wurde<sup>1)</sup>, mußte verlassen werden, nachdem durch spätere Versuche festgestellt war, daß eine bis zur Hydrazinstufe oxydierte Ätherlösung der Base nur unerhebliche Mengen Indamin enthält, daß diese Menge aber bedeutend zunimmt, wenn jene Lösung der weiteren Einwirkung eines Überschusses von Silberoxyd unterworfen wird. Darüber wird im Versuchsteil ausführlich berichtet. Es ist jetzt festgestellt, daß das Indamin aus dem Radikal Bis-dimethylamino-diphenylstickstoff hervorgeht, das seine Sättigungsbedürfnisse durch Abgabe einer Methylgruppe befriedigt:



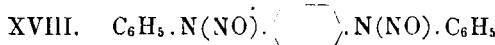
<sup>1)</sup> B. 48, 1089 [1915].

Diese merkwürdige Veränderung erfolgt nicht nur durch Oxydationsmittel, sondern auch bei Belichtung und Erwärmung von Lösungen des Radikals.

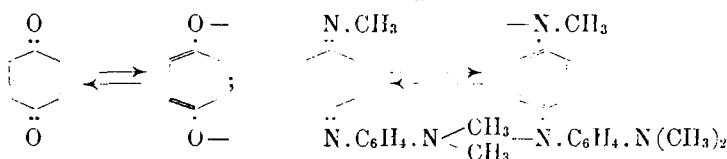
Das Indamin (XVI.) addiert mit der gleichen Geschwindigkeit wie das Radikal Stickoxyd und gibt damit unter Anlagerung an die Enden des chinoiden Systems das Bisnitrosamin des Trimethylidamino-diphenylamins (XVII.).



Ein Produkt der Aufnahme von Stickoxyd durch ein chinoides System ist, wenn auch in nicht durchsichtigem Reaktionsverlauf, schon von v. Bandrowski<sup>1)</sup> erhalten worden. Bei der Einwirkung nitroser Gase auf die Benzollösung von *N,N'*-Diphenyl-chinonidiimin bekam er das dem meinigen entsprechende Di-nitrosamin (XVIII.). Meine Ver-



suchsanordnung läßt keinen Zweifel darüber, daß eine direkte Addition des Radikals NO an die Pole des chinoideu Systems stattgefunden hat. So verhalten sich nach unseren bisherigen Erfahrungen nur Radikale, z. B. Triphenylmethyl, Diphenylstickstoff, Diphenylstickstoffoxyd,  $\text{NO}_2$ , die sich glatt mit Stickoxyd kombinieren, während selbst die reaktionsfähigsten Doppelbindungen NO nicht aufnehmen. Für das Chinon selbst hat Schmidlin<sup>2)</sup> die gleiche radikalartige Reaktionsweise in seinem Additionsvermögen gegenüber Triphenylmethyl festgestellt. Und auch hier vermag das so über alle Maßen anlagerungsfähige Diphenylketen das Kohlenwasserstoffradikal nicht aufzunehmen<sup>3)</sup>. Dagegen lagert sich Triphenylmethyl auch an das hier beschriebene Trimethylindamin an. Man wird durch diese Tatsachen, die experimentell weiter bearbeitet werden, zu der Vorstellung einer Valenz-Tautomerie der Chinone geführt im Sinne der Gleichung:



Wenn man die gelbe Benzollösung des oben durch Addition erhaltenen Binitrosamins erhitzt, so geht sie unter NO-Abspaltung in

<sup>1)</sup> M. 8, 479 [1887].

<sup>2)</sup> Schmidlin, Wohl und Thommen, B. 43, 1298 [1910].

<sup>3)</sup> A. 401, 242 [1913].

die tiefrote des Indamins über, gerade so, wie zahlreiche Diarylnitrosamine Stickoxyd abstoßen und die Radikale des Diarylstickstoffs bilden<sup>1)</sup>). Um das *N,N'*-Trimethyl-indamin (XVI.) rein zu erhalten, muß man von der reinen Leukobase, dem *p*-Trimethyldiamino-diphenylamin, ausgehen, das man am leichtesten durch energische Reduktion des Dinitrosamins gewinnt. Die Farbsalze des schön roten Indamins zeigen grüne Farbe.

### Experimenteller Teil.

#### 1. *p,p'-(Diacetyl-diamino)-tetraphenylhydrazin* (IV.).

(Bearbeitet von J. Sureda.)

5 g *N*-Acetyl-*p*-aminodiphenylamin werden in 60 ccm mit Permanganat stabilisierten Acetons gelöst und unter guter Kühlung im Kältegemisch und lebhaftem Schütteln mit 4 g sehr fein gepulvertem Permanganat, das man in kleinen Anteilen einträgt, oxydiert. Von der filtrierten Lösung dampft man das Aceton im Vakuum weg, verreibt den Rückstand mit Äther und krystallisiert das krystallinische Reaktionsprodukt vorsichtig aus warmem Alkohol um. Das Hydrazin wird in schönen farblosen Prismen erhalten; es ist, wie alle Tetraarylhydrazine, etwas lichtempfindlich. Der Schmelzpunkt liegt bei 124° (unter Dunkelfärbung), nachdem schon von 100° ab eine wahrnehmbare Zersetzung begonnen hat.

0.1090 g Sbst.: 0.2970 g CO<sub>2</sub>, 0.0574 g H<sub>2</sub>O. — 0.2030 g Sbst.: 23 ccm N (16°, 710 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 74.68, H 5.82, N 12.44.

Gef. » 74.31, » 5.90, » 12.50.

Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, Chlороform, schwerer in Aceton, Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther. Mit Eisessig entsteht eine prachtvoll violette Färbung. Die gleiche Färbung tritt auf, wenn zur Acetonlösung des Hydrazins ätherische Salzsäure zugefügt wird; sie schlägt aber rasch in Grün um. Die Spaltung, die hierbei eintritt, ist noch nicht näher untersucht.

#### 2. *Bis-diäthylamino-tetraphenylhydrazin* (V.).

(bearbeitet von E. Schamberg).

*p*-Diäthyl-amino-diphenylamin.

21 g *p*-Nitroso-*N*-diäthylanilin, in 200 ccm Alkohol und 100 ccm Äther gelöst, werden mit 15.5 g Phenyl-hydrazin versetzt. Unter Erwärmung und lebhafter Stickstoffentwicklung findet die Umsetzung statt. Nach ihrer Vollendung werden die 100 ccm Äther am

<sup>1)</sup> A. 392, 156 [1912].

Wasserbad abdestilliert, zur warmen Lösung gibt man 75 ccm Wasser. Über Nacht krystallisiert neben Azo-diäthylanilin das neue Diphenylamin-Derivat aus, 12 g. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus 75-proz. Alkohol, schließlich aus Ligroin, wird die Base in farblosen Blättern rein erhalten. Schmp. 88—89°.

0.1878 g Sbst.: 0.5507 g CO<sub>2</sub>, 0.1440 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 79.94, H 8.39.

Gef. » 79.97, » 8.54.

Zur Überführung in das Hydrazin wurden 1.3 g der Base, in 50 ccm absoluten Äthers gelöst, unter Eiskühlung mit insgesamt 1.3 g fein zerriebenen, trocknen Silberoxyds in Portionen zu je 0.3—0.5 g versetzt und jeweils eine Viertelstunde lang auf der Maschine geschüttelt. Nach einer Stunde saugt man ab und findet dann das gebildete Hydrazin fast vollständig im Silber als feine verfilzte Krystallisation ausgeschieden. Der gut gewaschene Niederschlag wird vorsichtig mit wenig warmem Benzol extrahiert, aus dem das Hydrazin durch Petroläther in der beschriebenen Krystallform zur Abscheidung gebracht werden kann. Zur Analyse wurde die Substanz in der gleichen Weise nochmals umkrystallisiert. Sie schmilzt bei 104° unter Dunkelfärbung.

0.1537 g Sbst.: 0.4529 g CO<sub>2</sub>, 0.1127 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>32</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 80.28, H 8.01.

Gef. » 80.36, » 8.20.

Die Lösung des in fester Form farblosen Hydrazins in Benzol ist grünstichig gelb. Beim raschen Erwärmen wird die Farbe olivgrün, um beim sofortigen Abkühlen wieder beinahe auf den ursprünglichen Ton zurückzugehen. Dieser Vorgang, der die Dissoziation subjektiv veranschaulicht, lässt sich 3—4-mal wiederholen, bis ihm die Zersetzung des freien Radikals ihr Ende gesetzt hat.

Naturgemäß gehorcht das neue Hydrazin auch dem colorimetrischen Verdünnungsgesetz, und man kann mit Hilfe eines gewöhnlichen Colorimeters nach dem Vorgang von Piccard<sup>1)</sup> leicht die durch Verdünnung gesteigerte Dissoziation erkennen.

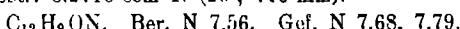
Phenylhydrazin wird schon in der Kälte unter Stickstoff-Entwicklung dehydriert, wobei der Diäthylamino-diphenylstickstoff in Diäthylamino-diphenylamin übergeführt wird. In Eisessig löst sich das Hydrazin farblos, erst bei längerem Kochen tritt Blaufärbung auf. Zur Hydrolyse des Hydrazins wurde 1 g der Substanz, in Äther gelöst, 24 Stunden lang mit Wasser geschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterließ die Lösung eine schön orangerote Krystallisation, aus der Diäthylamino-diphenylamin mit wenig kaltem Äther

---

<sup>1)</sup> A. 381, 347 [1911].

herausgeholt wurde. Der Rückstand gab, aus Ligroin umkristallisiert, reines Chinon-anil vom Schmp. 96°.

Mikro-analyse nach Pregl: 3.780 mg Sbst.: 0.2646 ccm N (20°, 716 mm). — 3.827 mg Sbst.: 0.2716 ccm N (20°, 716 mm).

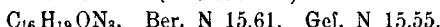


Im Wasser, das stark alkalisch reagierte, war am Geruch deutlich Diäthylamin wahrzunehmen.

#### Die Reaktion mit Stickoxyd.

In eine Lösung von 0.5 g des Hydrazins in wenig Benzol und Äther wurde unter sorgfältigem Luftausschluß Stickoxyd eingeleitet. Nach einer halben Stunde wurde das Gas durch CO<sub>2</sub> völlig verdrängt und die Lösung im Vakuum bei Zimmertemperatur eingedampft. Aus dem Rückstand löste Petroläther das entstandene Nitrosamin heraus, das durch Umkristallisieren in schönen gelben Nadelchen vom Schmp. 78° rein erhalten wurde.

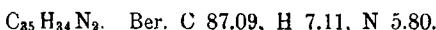
0.0834 g Sbst.: 11.7 ccm N (18°, 720 mm).



#### *p,p'-Tetraäthyldiamino-tetraphenylhydrazin und Triphenylmethyl.*

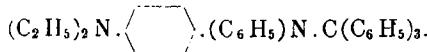
1.5 g des Hydrazins wurden mit 2 g frisch dargestellten Hexaphenyläthans in einem kleinen Fraktionierkolben unter Kohlendioxyd mit 10 ccm Benzol in Lösung gebracht und über Nacht unter Luftabschluß stehen gelassen. Durch langsame Zugabe von absolutem Alkohol wurde hierauf das Reaktionsprodukt zur Krystallisation gebracht, nach einigem Stehen abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und nochmals aus Benzol-Alkohol umkristallisiert. Derbe, farblose Prismen vom Schmp. 163° (unter Dunkelfärbung).

0.1056 g Sbst.: 0.3372 g O<sub>2</sub>, 0.0710 g H<sub>2</sub>O. — 0.1532 g Sbst.: 7.64 ccm N (24°, 723 mm).



Gef. • 87.09, • 7.54, » 5.58.

Die Verbindung, die in hochsiedenden Lösungsmitteln (Xylo) mit orangeroter Farbe dissoziert, hat die Konstitution der schon früher beschriebenen analogen Radikal-Paarungsprodukte, nämlich:



#### 3. *p-Dimethoxy-tetramethyldiamino-tetraphenylhydrazin (VII.).*

(bearbeitet von Frl. E. Haas).

#### *p-Methoxy-p'-dimethylamino-diphenylamin. (VI.).*

25 g *p*-Jod-anisol, 17 g Acetyl-dimethyl-*p*-phenyleniamin, 8 g Kaliumcarbonat, 0.3 g Kupferbronze und 0.1 g Jod werden in 125 ccm

Nitro-benzol — alles gut getrocknet — 18 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann wird das Nitro-benzol gründlich mit Wasserdampf abgeblasen, den Rückstand nimmt man z. T. in Äther auf, soweit er beim Erkalten krystallinisch und in Äther schwer löslich geworden ist, in Alkohol. Den vereinigten Inhalt der klar filtrierten Lösungen versetzt man nach Entfernung der Lösungsmittel durch 3-stündiges Kochen mit 100 ccm konz. Salzsäure, in der 25 g Zinnchlorür gelöst sind. Die erkaltete Lösung wird mit Äther und Wasser versetzt und scheidet dann nach einiger Zeit das schön krystallisierte Zinnchlorür-doppelsalz der Base aus. Es wird abfiltriert und in heißem Wasser gelöst; die rasch unterkühlte Lösung gießt man in eisgekühlte überschüssige Natronlauge, wobei die freie Base in krystallinischen Flocken gefällt wird. Ausbeute 35—40 % der Theorie. Zur Reinigung krystallisiert man zweimal aus Alkohol um, worin die Substanz in der Hitze sehr leicht, in der Kälte schwerer löslich ist. In farblosen schönen Blättern erhält man sie schließlich aus Ligroin. Spielend löslich in Benzol, ziemlich leicht in Äther, Aceton und in Essigester. Schmp. 78°.

0.1383 g Sbst.: 0.3772 g CO<sub>2</sub>, 0.0933 g H<sub>2</sub>O. — 0.1466 g Sbst.: 15.4 cem N (21°, 720 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 74.38, H 7.44, N 11.57.

Gef. » 74.38, » 7.55, » 11.56.

Durch Oxydation in saurer Lösung entsteht das dunkelblaue chinoide Imoniumsalz. In Gemeinschaft mit Hrn. Dipl.-Ing. A. Wecker wurde festgestellt, daß sich die Base sehr gut durch Destillation im Hochvakuum reinigen läßt. Unter ca. 1 mm Druck geht sie bei einer Badtemperatur von 200° völlig unzersetzt über. Diese Reinigungsmöglichkeit macht die Isolierung der Substanz als Zinndoppelsalz unnötig und steigert die Ausbeute beträchtlich. Man versetzt wie oben unter Zusatz von 3—5 g Zinnchlorür, die lediglich dem Schutz gegen Autoxydation dienen, gießt nach dem Erkalten in überschüssige Lauge, äthert zweimal aus und unterwirft den Inhalt der Ätherlösung der Hochvakuum-Destillation. Zur völligen Reinigung muß noch einmal umkrystallisiert werden.

#### Die Oxydation zum Hydrazin

wurde in enger Anlehnung an die beim *p*-Tetramethyldiamino-diphenylamin ausgearbeitete Methode<sup>1)</sup> ausgeführt. Ihre peinliche Befolgung ist unerlässlich. Substanz und Lösungsmittel müssen vollkommen rein und trocken sein.

<sup>1)</sup> B. 48, 1088 [1915].

3 g der Diphenylamin-Base werden in 3.6 ccm Pyridin I (Kahlbaum) warm gelöst, dazu fügt man 12 ccm absoluten Äther und 1.8 g frisch geglühtes Natriumsulfat hinzu und schüttelt ohne Rücksicht auf auskristallisierte Base in einer wirksamen Kältemischung, die mehrmals zu erneuern ist, unter Zugabe von im ganzen 2.4 g Silberoxyd 2 Stunden lang lebhaft auf der Maschine. Vom Silberoxyd werden 0.6 g sofort, weitere 0.6 g nach einer halben Stunde, der Rest nach einer weiteren halben Stunde eingetragen. Über die Apparatur siehe die zitierte Abhandlung.

Nach Beendigung der Oxydation hat sich das Hydrazin als graue krystallinische Masse an den Wänden des Glases abgesetzt. Man saugt den ganzen Niederschlag, möglichst vor Luftfeuchtigkeit geschützt, auf gut gedichteter Filterplatte ab und wäscht so lange mit stark gekühltem Äther, bis dieser hellgelb gefärbt abläuft. Die Ausbeute an Hydrazin beträgt bis zu diesem Stadium 70—80 % der Theorie. Die weitere Reinigung läßt sich aber nicht ohne starke Verluste erreichen, da vor dem Umkristallisieren eine mechanische Abtrennung des Rohprodukts von überschüssigem Silberoxyd durchgeführt werden muß. Diese gelingt am besten durch Aufschlämmen mit Petroläther in einem geräumigen Reagensglas. Der anorganische Teil setzt sich zu Boden, während das Hydrazin durch wiederholtes Nachschlämmen mit Petroläther auf ein Filter gespült werden kann. Dort wird es schließlich mehrmals mit stark gekühltem Äther ausgewaschen. Jetzt löst man das Präparat möglichst rasch in einem Reagensglas mit Hilfe eines Glasstabes bei Zimmertemperatur in 2—3 ccm Chloroform — etwas anorganische Substanz bleibt ungelöst — setzt nach 1—2 Minuten 5 ccm absoluten Äther zu und saugt auf gut gedichteter Filterplatte in ein im Kältegemisch stehendes Saugrohr. Zum Nachspülen und Waschen wird ebenfalls Äther benutzt. Beim Reiben mit dem Glasstab beginnt in der stark gekühlten Lösung alsbald die Krystallisation des reinen Hydrazins in schönen quadratischen Prismen. Nach  $\frac{1}{2}$  Stunde wird abgesaugt und mehrmals mit gekühltem Äther gewaschen. Das Präparat ist jetzt rein. Es schmilzt unter vorheriger Verfärbung bei 93° zu einer dunklen Flüssigkeit. Nochmaliges Umkristallisieren veränderte den Schmelzpunkt nicht. Bei der großen Empfindlichkeit der Verbindung gegenüber Wasser ist es nicht gelungen, vollkommen farblose Präparate zu erhalten. Auch die reinsten zeigten einen schwachen Stich ins Blau-graue. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd haben 5 Präparate verschiedener Darstellung für Kohlenstoff ein ständiges Defizit von 1—2 % ergeben. Daß die Ursache hierfür in der Schwerverbrennlichkeit der Substanz zu suchen ist, geht aus der Tatsache hervor,

daß zwei von Hrn. Dipl.-Ing. F. Reindel nach Pregl mit Bleichromat ausgeführte Mikro-analysen für ein von Hrn. Wecker hergestelltes Präparat annähernd richtige Werte lieferten.

5.374 mg Sbst.: 14.621 mg CO<sub>2</sub>; 3.512 mg H<sub>2</sub>O. — 5.667 mg Sbst.: 15.384 mg CO<sub>2</sub>, 3.733 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1322 g Sbst.: 13.7 ccm N (23°, 712 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 74.46, H 7.11, N 11.62.  
Gef. • 74.20, 74.04, » 7.31, 7.37, » 11.17.

Das Hydrazin ist in Chloroform und Pyridin spielend, in Benzol leicht löslich, schwer in Äther, fast unlöslich in Ligroin. Durch Alkohole und Wasser wird es zersetzt. Die Lösungsfarbe ist in der Kälte ein reines Gelb, beim Erwärmen der Benzollösung auf etwa 60° wird der Ton olivfarben, um beim raschen Abkühlen wieder auf Gelb zurückzugeben. Bei der großen Veränderlichkeit des Dimethylaminophenyl-anisyl-stickstoffs, des bei der Dissoziation entstehenden Radikals, muß dieser Versuch rasch ausgeführt werden.

#### Anlagerung von Stickoxyd an das Radikal.

Die Aufnahme von Stickoxyd durch eine Benzollösung des Hydrazins erfolgt unter den stets angewandten Bedingungen sehr rasch. Der olivbraune Ton der Lösung hat sich nach kurzem Einleiten von NO auf Gelb aufgehellt, und man erhält nach Verdrängung des Stickoxyds durch CO<sub>2</sub> und nach Verdunsten des Benzols das Nitrosamin des *p*-Methoxy-*p*'-dimethylamino-diphenylamins in gelbgrünen Krusten, die mit Alkohol von Schmieren befreit und dann aus diesem Lösungsmittel umkristallisiert werden. Tiefgelbe Blättchen vom Schmp. 95°. Die gleiche Substanz wurde aus dem Diarylamin und Amylnitrit in alkoholischer Lösung erhalten, nach einer Methode, die ganz allgemein die Nitrosierung oxydabler sek. Amine erlaubt.

Mikro-analysen (ausgef. von Hrn. Dipl.-Ing. Reindel):

5.280 mg Sbst.: 12.827 mg CO<sub>2</sub>, 3.274 mg H<sub>2</sub>O — 4.121 mg Sbst.: 0.5811 ccm N (19°, 724 mm). — 4.637 mg Sbst.: 0.6605 ccm N (20°, 722 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 66.42, H 6.28, N 15.50.

Gef. » 66.26, » 6.94, » 15.70, 15.77.

#### 4. Die Oxydation des *p,p'*-Tetraäthylamino-diphenylamins. (bearbeitet von E. Schamberg).

Die Base wurde aus dem noch nicht beschriebenen Indaminsalz durch Reduktion dargestellt. Zur Gewinnung des Farbstoffs werden 15 g reines, aus Ligroin umkristallisiertes *p*-Nitroso-diäthylapilin in 60 ccm konz. Salzsäure und 200 ccm Wasser mit Zinkstaub bis zur Entfärbung reduziert. In der abfiltrierten Lösung löst man 12.4 g Diäthylanilin, setzt 20 ccm konz. Salzsäure zu und läßt dann unter Eis-

kühlung und Turbinieren die kaltgesättigte Lösung von 8.1 g Kaliumbichromat zufließen. Beim Reiben mit dem Glasstab krystallisiert das Zinkdoppelsalz in schönen rot schillernden Krystallen aus. Nach dem Absaugen wird mit Alkohol so lange gewaschen, bis dieser rein blaugrün gefärbt abläuft. Ausbeute 12—15 g.

Zur Reduktion dieses, dem Bindschedlerschen Grün entsprechenden Äthyl-indamins lässt man die warm hergestellte Lösung von 5 g in eine Lösung von 4 g Hydrosulfit, 20 ccm 20-proz. Natronlauge und 10 ccm Ammoniak in 200 ccm Wasser unter Röhren langsam einlaufen. Die anfangs ölig ausfallende Base wird beim Reiben fest. Sie wird aus Ligroin umkrystallisiert. Schmp. 56°.

0.1354 g Sbst.: 0.3811 g CO<sub>2</sub>, 0.1177 g H<sub>2</sub>O. — 0.1434 g Sbst.: 17.8 ccm N (19°, 716 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 77.10, H 9.39, N 13.50.  
Gef. » 76.76, » 9.72, » 13.64.

Während aus der entsprechenden Tetramethylbase das Hydrazin durch Oxydation gewonnen werden konnte, wurde hier auf Grund einer weitergehenden Umsetzung, die oben erörtert ist, das Produkt der Einwirkung von Wasser auf das Stickstoffradikal, das dem Phenolblau homologe Diäthyl-indophenol, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N:C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:O, gefaßt.

1 g Tetraäthyldiamino-diphenylamin wurde, in 25 ccm Ligroin gelöst, mit 3 g Silberoxyd auf der Maschine 1 Stunde lang geschüttelt. Die tief violette Lösung schied beim Einengen im Vakuum die schön grün schillernden Krystalle des Farbstoffs aus, der nach nochmaliger Krystallisation aus Ligroin den scharfen Schmp. 106° besaß.

0.1250 g Sbst.: 0.3465 g CO<sub>2</sub>, 0.0828 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 75.54, H 7.14.  
Gef. » 75.24, » 7.34.

## 5. Die Oxydation des Diphlorylamins (2.4.6.2'.4'.6'-Hexamethoxy-diphenylamin) mit Silberoxyd: Pentamethoxy-chinon-anil (XIII.).

(Mitbearbeitet von E. Schamberg.)

2 g Diphlorylamin<sup>1)</sup> werden, in 100 ccm reinen Acetons gelöst, 2 Stdn. lang mit 2 g Silberoxyd geschüttelt. Die Lösung färbt sich bald tief violett. Man filtriert durch ein gehärtetes Filter und destilliert das Aceton zum größten Teil ab. Das Chinon-anil kry-stallisiert dann in prachtvollen, schwarzgrünen, glänzenden Krystallflittern aus; zerrieben bildet die Substanz ein violettes Pulver. Sie

<sup>1)</sup> dargestellt nach Mannich, Ar. 242, 506.

wird zur Reinigung nochmals aus Aceton oder Benzol umkristallisiert. Schmp. 202°.

Bemerkenswert ist die außerordentliche Farbvertiefung gegenüber dem einfachen Chinon-anil.

5.604 mg Sbst.: 12.593 mg CO<sub>2</sub>, 3.014 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N. Ber. C 61.26, H 5.75.

Gef. » 61.29, » 6.02.

Die Substanz ist in Chloroform leicht, in Aceton, Benzol und den Alkoholen schwerer, in Äther und Petroläther wenig löslich. Von Alkalien wird sie nicht aufgenommen, durch Säuren in der Hitze zersetzt.

Die Lösung in Benzol ist beinahe kirschrot, in Aceton rotviolett, in Alkohol blau. Auch konz. Schwefelsäure löst mit kornblumenblauer Farbe. Das Chinon-anil sublimiert in purpurrotem Dampf.

#### Reduktion zur Leukoverbindung.

1 g des Farbstoffs wird in 10 ccm Alkohol suspendiert und unter Zugabe von Zinkstaub und Eisessig bei gelinder Erwärmung entfärbt. Aus der abfiltrierten Lösung, aus der ein Teil des Alkohols weggedampft wird, fällt durch vorsichtigen Zusatz von Wasser das Phenol kristallinisch aus. Es wird aus verdünnten Alkohol umkristallisiert. Farblose Nadeln, die bei 156—157° unter Verfärbung sich zersetzen.

0.1403 g Sbst.: 0.3118 g CO<sub>2</sub>, 0.0827 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N. Ber. C 60.86, H 6.31.

Gef. » 60.61, » 6.59.

Das Reduktionsprodukt ist in Alkalien löslich, wird aber durch den Luftsauerstoff sehr rasch wieder zum violetten Chinon-anil zurückoxydiert, das sich ausscheidet.

#### 6. Über Trimethyl-indamin (XVI.).

Dieses Derivat des Chinon-diimins entsteht in überraschender Reaktion durch Oxydation von Tetramethyldiamino-diphenylamin mit einem Überschuß von Silberoxyd in ätherischer oder Aceton-Lösung. Systematische Versuche haben gezeigt, daß das Indamin aus dem zuerst gebildeten Hydrazin jener Base bzw. aus Bis-[dimethylamino]-diphenylstickstoff (XV.) durch weitere Einwirkung des Silberoxyds hervorgeht. Folgende Tatsache beweist dies. 4 g der Tetramethylbase in 60 ccm absolutem Äther wurden unter Eiskühlung mit im ganzen 3 g Silberoxyd, das in Abständen von je 1/2 Stde. in drei Teilen eingetragen wurde, 3 1/2 Stdn. lang auf der Maschine geschüttelt. Alles Ausgangsmaterial war umgesetzt. In einen Teil der Lösung wurde nun unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln Stickoxyd

eingeleitet, mit dem Erfolg, daß reines Tetramethyldiamino-diphenyl-nitrosamin, das Stickoxyd-Additionsprodukt des Diarylstickstoffs vom Schmp. 155° erhalten wurde<sup>1)</sup>.

Der Rest der Lösung (35 ccm) wurde mit 5 g Silberoxyd von neuem 4 Stdn. lang geschüttelt, filtriert und in gleicher Weise mit Stickoxyd umgesetzt. Es war jetzt das Anlagerungsprodukt von 2 Mol. Stickoxyd an Trimethylindamin, das Bisnitrosamin des Trimethyl-diaminodiphenylamins entstanden. Am freien Tetra-(dimethylamino)-tetraphenylhydrazin ist schon gezeigt worden<sup>2)</sup>, daß in seinen Lösungen, die weitgehend in Radikale dissoziiert sind, beim Erhitzen, durch Belichtung und durch Schütteln mit Silberoxyd das prächtig rote Indamin entsteht; unter Abspaltung einer Methylgruppe, deren Schicksal dunkel geblieben ist, wird hier der ungesättigte Radikal-Zustand in höchst überraschender Weise verlassen (vergl. S. 1317).

Präparativ wird diese Umwandlung nach folgender Methode vorgenommen. 8 g Tetramethylbase werden in 150 ccm Äther gelöst, anfangs unter guter Kühlung in Eis mit 28 g Silberoxyd 1/2 Stde. lang kräftig geschüttelt, dann bringt man noch 3 1/2 Stdn. auf die Maschine, filtriert die von gleichzeitig entstandenem Phenolblau violette Lösung ab, wäscht mit Äther nach, sättigt mit Stickoxyd und verdampft nach dem Verdrängen des Gases durch Kohlensäure die Hauptmenge des Äthers im warmen Wasserbad, den Rest im Vakuum. Durch Anreiben mit wenig Alkohol-Äther 1:1 werden im ganzen 4 g des krystallisierten Bisnitrosamins gewonnen; ein Teil davon hat sich schon nach dem Einleiten von Stickoxyd aus der Ätherlösung in Krystallen abgeschieden. Zur Analyse wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Das Bisnitrosamin kommt in glitzernden, gelbgrünen, flächenreichen Krystallen heraus, aus verdünnterer Lösung beim langsamen Abkühlen in breiten, fächerförmig zusammengelagerten Blättern. Schmp. 136° unter lebhafter Zersetzung, von 130° ab unter Dunkelfärbung beginnendes Sintern.

0.0976 g Sbst.: 20.4 ccm N (17°, 725 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub>. Ber. N 23.41. Gef. N 23.47.

In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, außer Benzol und Chloroform, in der Kälte ziemlich schwer löslich. Die Farbe heiß gesättigter Lösungen ist braunstichig grün, die der gepulverten Substanz gelbgrün. Beim Erhitzen der Lösung in Xylol wird Stickoxyd abgespalten, die prächtig rote Lösung enthält Trimethylindamin. Durch diese Farbreaktion unterscheidet sich das Bisnitrosamin scharf vom Nitrosamin des Tetramethyldiamino-diphenylamins, das im Bereich

<sup>1)</sup> B. 48, 1084 [1915].    <sup>2)</sup> B. 48, 1079 [1915].

der hier beschriebenen Reaktionen auch auftritt und das seine Stickoxyd-Gruppe viel fester gebunden enthält.

Es ist notwendig, das Bisnitrosamin in der beschriebenen Weise darzustellen, da es nicht gelingt, das Indamin aus der Oxydationslösung direkt zu isolieren, auch seine Leukobase, das *p,p*-Trimethyl-diamino-diphenylamin, läßt sich durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure oder mit alkalischer Hydrosulfitlösung nur unter großen Schwierigkeiten daraus gewinnen. Man benutzt daher für beide Verbindungen das leicht zugängliche Bis-nitrosamin als Ausgangsmaterial.

2 g werden, fein gepulvert, langsam in die Lösung von 10 g Zinnchlorür in 15 ccm konz. Salzsäure und 5 ccm Wasser eingetragen. Nachdem alles Nitrosamin umgesetzt und volle, fast farblose Lösung eingetreten ist, macht man unter Kühlung durch Eingießen in überschüssige Lauge alkalisch, äthert die ausgeschiedene Base aus, trocknet mit Pottasche und verdampft den Äther, zum Schluß am besten im Vakuum. Der beim Reiben krystallinisch werdende Rückstand wird aus Gasolin umkrystallisiert, aus dem die Base in sternförmig gruppierten, farblosen Nadelchen herauskommt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren ist die Substanz rein; ihr Schmelzpunkt liegt bei 73°.

0.1563 g Sbst.: 0.4289 g CO<sub>2</sub>, 0.1112 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 74.68, H 7.88.

Gef. » 74.84, » 7.96.

Die Base ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, weniger leicht in Petroläther. Die Lösungen ihrer Salze werden durch Oxydationsmittel unter Indaminbildung grün gefärbt.

Zur Darstellung der Indaminbase wird 1 g Trimethyldiamino-diphenylamin in 40 ccm Äther mit 1.2 g Silberoxyd, das man portionenweise zugibt, unter Eiskühlung dehydriert. Man schüttelt 10—15 Minuten, filtriert, engt im Vakuum auf etwa 15 ccm ein und erhält dann beim Stehen, wenn nötig nach vorsichtiger Zugabe von Gasolin, eine schöne Krystallisation feiner, sternförmig gruppieter, schwach bronzeglänzender Blättchen, die das reine Indamin darstellen. Der Schmelzpunkt liegt bei 90°.

7.935 mg Sbst.: 22.070 mg CO<sub>2</sub>, 5.150 mg H<sub>2</sub>O. -- 0.1444 g Sbst.: 22.6 ccm N (16°, 718 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 75.31, H 7.11, N 17.57.

Gef. » 75.85, » 7.21, » 17.47.

Die Lösungen der Base sind prächtig kirschartig, die der Salze grün. Durch Anlagerung von Stickoxyd in der oben beschriebenen Weise entsteht glatt das Bis-nitrosamin (Schmp. 134°); Triphenylmethyl wird ebenfalls langsam angelagert.