

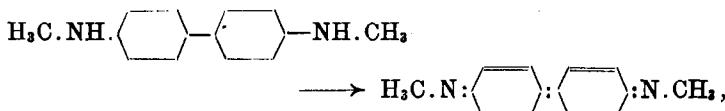
209. Heinrich Wieland und Albert Wecker: Über eine neue Klasse diteriärer aromatischer Hydrazine.

(XXV. Abhandlung über Hydrazine.)

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 6. April 1922.)

p-Phenylendiamine jeglicher Art gehen bei der Oxydation in saurer Lösung in Chinon-diimmoniumsalze über. Nimmt man den freien Basen, die an jeder Aminogruppe noch mindestens ein Wasserstoffatom tragen, in einem indifferenten Lösungsmittel nach dem von Willstätter und seinen Schülern mit so großem Erfolg geübten Verfahren, mit Silberoxyd oder Bleidioxyd zwei Atome Wasserstoff weg, so entstehen die Diimine selbst. Diese Reaktionsweise gilt nicht nur für die Reihe des einfachen *p*-Phenylendiamins, sondern im Prinzip auch für das Benzidin, wie Willstätter und Kalb¹⁾ gezeigt haben. Während demgemäß das *symm.* *N,N'*-Dimethyl-benzidin durch Bleidioxyd in normaler Weise zu dem orangefarbenen Diimin dehydriert wird:

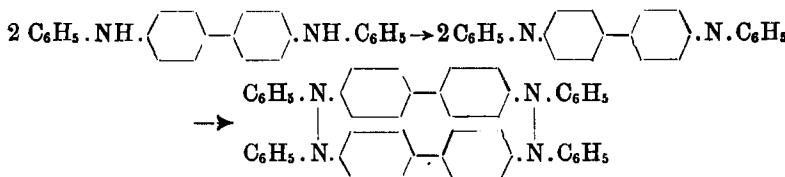


beobachteten schon vor längerer Zeit Wieland und Albert²⁾, daß das *symm.* *N,N'*-Diphenyl-benzidin sich unter diesen Umständen anders verhält, daß es nämlich, ohne daß dabei Farbe auftritt, in ein Dehydrierungsprodukt von der Zusammensetzung, nicht aber von der Molekulargröße und den Eigenschaften eines Diimins übergeführt wird. Die Reaktion ist ausführlich am Diphenyl-benzidin selbst, ferner am Di-*p*-tolyl-, Di-*p*-chlorphenyl- und Di-*p*-anisyl-benzidin studiert und als allgemeine Reaktion der symmetrisch diarylierten Benzidine erkannt worden. Hier bedingt die Wegnahme des Wasserstoffes vom sekundären Stickstoff nicht wie beim Dimethyl-benzidin einen Umschlag der Bindungsverhältnisse zum Chinon, vielmehr entsteht primär, wie im Falle des Diphenylamins ein Radikal mit zweiwertigem Stickstoff, das sich alsbald zum Hydrazin polymerisiert. Die farblosen Reaktionsprodukte, die in keinem Fall zur Krystallisation zu bringen waren, ihrem Verhalten nach jedoch einheitlich sind, stellen eine neue Klasse diteriärer aromatischer

¹⁾ B. 87, 3761 [1904], 38, 1238 [1905].

²⁾ Dissertat., München 1916.

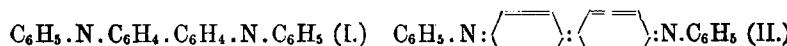
Hydrazine dar. Sie besitzen in Bromoform-Lösung das der Formel entsprechende einfache, in Benzol-Lösung wohl infolge von Assoziation das vierfache Molekulargewicht, und sind dadurch entstanden, daß sich die beiden zuerst gebildeten Radikalhälften intermolekular am Stickstoff vereinigt haben:



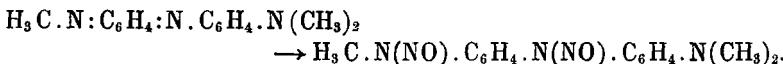
Daß keine weitere Veränderung eingetreten ist, geht daraus hervor, daß man die neuen Verbindungen durch Zinkstaub und Eisessig wieder zu den Benzidinen reduzieren kann.

Die farblosen Bis-Hydrazine erweisen sich als Abkömmlinge des Tetraphenyl-hydrazins dadurch, daß sie in Lösung gleich ihm in farbige Semimere dissoziieren. Auch hier übt der Charakter des Substituenten in der *p*-Stellung der Benzolreste den analogen Einfluß auf die relative Festigkeit der Hydrazin-Bindung wie bei den Tetraaryl-hydrazinen, indem die Dissoziationsfähigkeit sich in der Reihenfolge Chlorphenyl, Phenyl, Tollyl, Anisyl wie dort steigert. Die in der Hitze rotstichig braun gefärbten Lösungen erfahren beim schnellen Abkühlen einen Rückgang der Farbe, die beim Erwärmen wiederkehrt. Stickoxyd, das viel benutzte Reagens auf Stickstoff-Radikale, wird von den farbigen Lösungen aufgenommen; es entstehen die Bis-nitrosamine der ursprünglichen Benzidinbasen (III.). Endlich erleiden die hier auftretenden Radikale, wenn sie einige Zeit dem Einfluß höherer Temperatur ausgesetzt werden, eine intermolekulare Zersetzung, wie sie bei den Radikalen des zweiseitigen Stickstoffs allgemein angetroffen worden ist. Es bildet sich das Diarylamin — hier das Benzidin — zurück, während der wasserstoff-ärmere Anteil nicht erfaßt werden konnte.

Aus alledem ist zu entnehmen, daß bei der Dissoziation der neuen Hydrazine zweiseitige Radikale mit zweiseitigen Stickstoffatomen von der Konstitution (I.) gebildet werden, die mit den Diphenochinon-diiminen (II.) isomer sind:

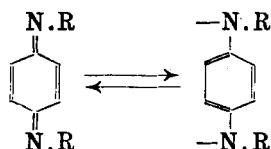


Nur eine der typischen Radikal-Reaktionen, die mit Stickoxyd, ist auch der Gruppe der Chinon-diimine eigentümlich. Es ist vor kurzem dargetan worden¹⁾, daß das bei der Einwirkung von nitrosen Gasen auf *N,N'*-Diphenyl-chinondiimin erhaltene Bisnitrosamin $C_6H_5.N(NO).C_6H_4.N(NO).C_6H_5$, das Produkt direkter Addition von NO ist, nachdem die gleiche Reaktion am *N,N'*-Trimethylindamin nachgewiesen worden war:



In beiden Fällen ist sie, ebenso wie bei den Bisnitrosaminen der diarylierten Benzidine, umkehrbar, indem bei höherer Temperatur die beiden NO-Gruppen als Stickoxyd wieder abgespalten werden. Hier berühren sich Radikal und Stickstoffchinoid in der Reaktionsweise. Auch die Aufnahmefähigkeit des gewöhnlichen Benzochinons für das Radikal Triphenyl-methyl²⁾), die auch das vorhin formulierte Trimethyl-indamin besitzt, ist hier zu erwähnen. So könnte man daran denken, auch die Dissoziationsprodukte der Bis-hydrazine für Chinon-diimine, nicht für Radikale zu halten oder umgekehrt die Chinone für zweiwertige Radikale. Bei ihnen ist freilich die typische Radikal-Reaktion, die der intermolekularen Disproportionierung, bisher nicht beobachtet worden.

Vor dem Abschluß weiterer Versuche in dieser Richtung wollen wir indessen die bestehende Auffassung nicht verlassen, wiewohl die Annahmen einer Gleichgewichts-Isomerie nach nebenstehendem Schema:



durchaus berechtigt erscheint.

Ob die polymeren *ortho*-³⁾ und *para*-⁴⁾-*O*-Chinone, die bei höherer Temperatur zu den Stammkörpern dissoziieren und zu den einfachen Hydrochinonen reduziert werden, den Bis-hydrazinen analog gebaut sind, läßt sich nicht ohne weiteres sagen. Der Umstand, daß sie gefärbt sind, spricht nicht für ihre benzoide

¹⁾ B. 53, 1318 [1920]. ²⁾ Schmidlin, B. 43, 1298 [1910].

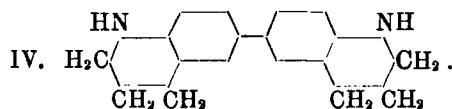
³⁾ R. Willstätter und F. Müller, B. 44, 2171 [1911].

⁴⁾ Liebermann, B. 10, 613, 2177 [1877]; Breuer und Zincke, B. 11, 1405 [1878]; Lagodzinski und Mateescu, B. 27, 958 [1894]; Rügheimer und Hankel, B. 29, 2176 [1896].

Struktur, sondern läßt eher daran denken, daß die Vereinigung zweier Moleküle an den Kohlenstoffatomen zweier Doppelbindungen — wie etwa bei der Zimtsäure — vor sich gegangen ist.

Bei den Kohlenstoff-Chinonen liegen aber ganz analoge Beziehungen vor, wie sie durch die vorliegende Untersuchung für die Chinon-diimine festgestellt sind. Das von Thiele und Balhorn¹⁾ entdeckte Tetraphenyl-dichinomethan (ω, ω' -Tetraphenyl-xylylen) hat nicht die Eigenschaften eines Kohlenstoffradikals. Es scheint nach den darüber vorliegenden Angaben Sauerstoff nicht zu addieren. Dagegen ist das entsprechende Biphenylderivat²⁾ ($(C_6H_5)_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2$) von einem Radikal nicht zu unterscheiden, da seine intensiv violetten Lösungen durch Luft augenblicklich entfärbt werden. Hier hätte auf der Grundlage der oben angenommenen Bindungstautomerie beim Thiele-schen Kohlenwasserstoff das Chinon die Vorherrschaft im Gleichgewicht, beim Biphenylderivat das Radikal. Beide Kohlenwasserstoffe als festgelegte Chinone aufzufassen und die Verschiedenheit ihres chemischen Verhaltens nur aus dem geringfügigen Unterschied des Aufbaues zu erklären, scheint uns nicht ausreichend zu sein. Es scheint vielmehr, daß das zweiwertige Radikal da begünstigt ist, wo den beiden zentralen Atomen je drei Arylgruppen voll zur Verfügung stehen, also bei Biphenylderivaten, wie sie sich vom Diphenyl-benzidin für Stickstoff, vom Tetraphenyl-*p*-ditolyl und Tetra-biphenyl-*p*-ditolyl³⁾ für Kohlenstoff ableiten.

Ganz gleichartig wie die untersuchten Diaryl-benzidine verhält sich bei der Dehydrierung ein Benzidin der Chinolin-Reihe, das vor einiger Zeit von Wieland und Haas⁴⁾ beschrieben worden ist. Es ist die durch Umlagerung aus dem Hydrazin des Tetrahydro-chinolins gewonnene Base der Konstitution:



Auch hierbei entsteht bei Wegnahme der beiden Wasserstoffatome nicht das erwartete Derivat des Diphenochinon-diimins, sondern ein farbloses Polymeres, das in gleicher Weise, wie die beschriebenen Bis-hydrazine, aber bei höherer Temperatur, eine

¹⁾ B. 37, 1465 [1904]; Schlenk und Brauns, B. 46, 4061 [1913].

²⁾ Tschitschibabin, B. 40, 1810 [1907].

³⁾ Schlenk und Brauns, B. 48, 716 [1915].

⁴⁾ B. 53, 1336 [1920].

umkehrbare Dissoziation in ein braunrotes Radikal erleidet. Da das ähnlich gebaute Dimethyl-benzidin ohne weiteres zum Chinon-diimin dehydriert wird, so muß man wohl annehmen, daß beim Chino-benzidin die Ringkondensation der Bindungsverschiebung im Biphenyl-Komplex Hindernisse bereitet.

Dieser Teil der Untersuchung ist von Fr. E. Haas bearbeitet worden.

Beschreibung der Versuche.

Die für die Darstellung der hier beschriebenen Bis-Hydrazine als Ausgangssubstanzen erforderlichen *N,N'*-Diaryl-benzidine wurden nach der Methode von Marqueyrol und Muraouri¹⁾, durch Oxydation der entsprechenden Diarylamine mit Bichromat in Eisessig-Schwefelsäure und nachfolgende Reduktion des chinoiden Salzes bereitet.

Bis-Hydrazin aus *N,N'*-Diphenyl-benzidin (Bis-diphenyl-dibiphenyl-hydrizin).

(Bearbeitet von T. J. Albert.)

2 g reines Diphenyl-benzidin vom Schmp. 244° werden in 300 ccm Aceton gelöst, das man vorher durch Kochen mit überschüssigem Permanganat und Destillation über diesem Stabilisierungsmittel gereinigt hat. Die Lösung wird bei Zimmertemperatur mit 1.2 g staubfein gepulverten Permanganats²⁾ 1 Stde. auf der Maschine geschüttelt. Dann saugt man ab, wäscht den Braunstein, mit dem das unlösliche Hydrazin ausgefallen ist, gut mit Aceton, trocknet den Niederschlag im Vakuum und zerreibt ihn dann gründlich unter einer gut gekühlten Bisulfit-Lösung. Wenn die Suspension nach dem Herauslösen des Braunsteins farblos geworden ist, saugt man ab, trocknet das häufig gewaschene Reaktionsprodukt und reinigt es durch Lösen in Pyridin oder heißem Benzol und fraktioniertes Ausfällen mit absol. Äther, in dem die Substanz unlöslich ist. Die mittlere, in trockenein Zustand fast farblose Fällung wurde zur Analyse verwendet.

$C_{48}H_{36}N_4$. Ber. C 86.22, H 5.38.
Gef. » 85.89, » 5.66.

¹⁾ Bl. [4] 15, 186 [1914]; vergl. auch B. 52, 886 [1919].

²⁾ Es sei bei dieser Gelegenheit erwähnt, daß die Darstellung von Tetraphenyl-hydrizin aus Diphenylamin auch durch Schütteln der Aceton-Lösung mit feinstgepulvertem Permanganat ausgeführt wird, schon längst nicht mehr nach der B. 39, 1501 [1906] mitgeteilten Methode. Man hält sich im wesentlichen an die B. 40, 4270 [1907] für Tetratolyl-hydrizin gegebene Vorschrift.

Mol.-Gew. in Bromoform. 0.1115 g Sbst. in 57.3 g CHBr_3 : $\Delta = 0.036^\circ$.

Ber. Mol.-Gew. 668. Gef. Mol.-Gew. 643.

Das Bis-Hydrazin ist unlöslich in den sauerstoff-haltigen Lösungsmitteln, sehr leicht in Pyridin, schwerer in Benzol und Chloroform; es ist nicht krystallisiert. Seine Lösungen zeigen eine blaue Fluorescenz.

Man kann das Benzidin auch in Pyridin-Lösung mit Silberoxyd — 2 g in 40 ccm trockenem Pyridin mit 2.8 g Ag_2O — dehydrieren; dabei gesteht bisweilen die Lösung zu einer steifen Gallerte, die sehr schwer weiter zu behandeln ist. Da das so hergestellte Präparat nicht vollständig von Silber frei zu erhalten ist, haben wir die beschriebene Methode vorgezogen. Die Produkte waren übrigens vollkommen identisch.

2-n. Salzsäure wirkt auf die Lösung des Bis-Hydrazins nicht ein, dagegen wird ihr durch konz. Salzsäure das tiefblaue Diammoniumsalz entzogen.

Die Dissoziation des Bis-Hydrazins ist erst bei der Temperatur des siedenden Xylols so bedeutend, daß intensive Färbung auftritt. Die tief braunrote Lösung entfärbt sich bei sofortigem Abkühlen in Eis bedeutend, um bei erneutem Erhitzen die Farbe in der früheren Stärke zurückzubilden. Bei längerem Kochen werden die aus der Spaltung entstandenen Radikale zerstört. So schied eine Lösung von 0.6 g des Hydrazins in 15 ccm Xylol nach $1\frac{1}{4}$ -stündigem Kochen unter starker Abschwächung der Farbe amorphe Flocken ab, die nicht untersucht wurden. Nach $1\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen wurde filtriert, das Xylol im Vakuum abgedampft und dem Rückstand mit siedendem Toluol *N,N'*-Diphenyl-benzidin vom Schmp. $239-241^\circ$ (statt 244°) entzogen.

Durch $1\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen des Hydrazins mit Zinkstaub in Eisessig wurde ebenfalls *N,N'*-Diphenyl-benzidin zurückgebildet. Schmp. 244° wie Mischprobe mit einem Kontrollpräparat.

Anlagerung von Stickoxyd an das Radikal.

Die Reaktion wurde in Pyridin-Lösung vorgenommen, und zwar wurde die Lösung des Hydrazins benutzt, wie sie bei der Darstellung mit Hilfe von Silberoxyd erhalten wird. Man verdrängte erst die Luft durch Kohlendioxyd und leitete dann 20 Min. lang völlig reines Stickoxyd in langsamem Strom durch die Lösung, die auf 90° erwärmt wurde. Eine zuerst auftretende Grünfärbung scheint die Anlagerung von einem Mol NO anzudeuten, später wurde die Lösung gelb. Das Stickoxyd wurde jetzt sorgfältig durch Kohlendioxyd verdrängt, dann goß man die erkalte Reaktionslösung in die dem Pyridin äquivalente Menge verd. Salzsäure. Der abfiltrierte und getrocknete, gelbe Niederschlag wurde aus

der Hülse mit Äther extrahiert, den Inhalt des Extrakts krystallisierte man aus wenig Benzol um. Das Bis-nitrosamin (III.) schmolz unter mäßiger Zersetzung bei 152° , während ein aus Diphenyl-benzidin dargestelltes Präparat, das völlig rein war, bei $158-160^{\circ}$ unter den gleichen Erscheinungen schmolz. Die Eigenschaften der beiden Substanzen waren die gleichen. Im Gegensatz zu unserer Beobachtung geben die ersten Darsteller des Nitrosamins aus Diphenyl-benzidin, Kehrmann und Micewicz¹⁾ seinen Schmelzpunkt zu 124° an. Diese Angabe ist ebenso unrichtig, wie die, daß der Körper in Alkohol und in Äther leicht löslich sei; Er ist in beiden so gut wie unlöslich. Zur Reinigung löst man am besten am Wasserbad in möglichst wenig Pyridin und versetzt mit dem gleichen Volumen Alkohol. Das reine Produkt kommt beim Erkalten in prächtig flimmernden, bräunlichgelben Nadeln, die im Mikroskop das Aussehen von Wetzsteinen haben.

2.842 mg Sbst.: 0.348 ccm N (10° , 727 mm). — 2.640 mg Sbst.: 0.325 ccm N (10° , 722 mm).

$C_{24}H_{18}O_2N_4$. Ber. N 14.21. Gef. N 14.10, 14.10.

Das Bis-nitrosamin spaltet beim Erhitzen in Xylol-Lösung (bei 136°) Stickoxyd ab und bildet das Radikal zurück, das sich dann, wie beschrieben, weiter verändert. Es wurde hierbei auch *N,N'-Diphenyl-benzidin* isoliert, neben dem schwer löslichen amorphen Stoff, von dem oben die Rede war. Die Abspaltung des aufgefangenen Stickoxyds ging nahezu quantitativ vor sich, der anfängliche Farbton der heißen Lösung ist der gleiche braunrote, der unter den gleichen Umständen vom Bis-Hydrazin aus erhalten wird.

Das Hydrazin aus *N,N'-Di-p-tolyl-benzidin*.

N,N'-Di-p-tolyl-benzidin: 10 g *p-Tolyl-phenylamin*²⁾ werden in 100 ccm Eisessig gelöst, die Lösung mischt man mit verd. Schwefelsäure — 65 ccm konz. H_2SO_4 und 190 ccm Wasser —, und läßt dann eine Lösung von 6 g Natriumbichromat in 250 ccm Wasser innerhalb 5 Min. einlaufen. Die Temperatur steigt von 13° auf 26° ; ein dunkelolivgrüner Niederschlag scheidet sich aus. Der ganze Kolbeninhalt wird jetzt in 120 ccm Bisulfit-Lösung, die mit 500 ccm Wasser verdünnt ist, eingegossen; das Gemenge erhitzt man auf dem siedenden Wasserbad einige Zeit bis

¹⁾ B. 45, 2650 [1912].

²⁾ Das Präparat verdanken wir der großen Freundlichkeit der Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.

auf 70°, wobei der grüne Farbstoff größtenteils zu einem grauen Pulver reduziert wird. Dieses wird abgesaugt, durch wiederholtes Waschen mit Alkohol von unverändertem Tolyl-phenyl-amin befreit und dann mit Toluol mehrere Male ausgekocht. Aus dem Filtrat krystallisiert das neue Benzidin in flimmernden Blättchen aus. Schmp. 233°.

0.1563 g Sbst.: 0.4909 g CO₂, 0.0989 g H₂O.
 $C_{26}H_{24}N_2$. Ber. C 85.71, H 6.59.
 Gef. » 85.66, » 6.92.

Die Löslichkeitsverhältnisse des homologen Diphenyl-benzidins entsprechen denen der Grundsubstanz. Seine Lösung in starker Schwefelsäure wird durch Nitrit und andere Oxydationsmittel in gleicher Weise tief dunkelblau gefärbt unter Bildung des merchinoiden Imoniumsalzes.

Die hier beschriebenen Diaryl-benzidine sind in Pyridin leicht löslich und aus diesem Lösungsmittel, am besten unter Zufügen von Alkohol, rasch und bequem rein zu erhalten.

Die Darstellung des Bis-Hydrazins geschieht genau nach der für das Hydrazin aus Diphenyl-benzidin gegebenen Vorschrift. Das Hydrazin ist ebenfalls amorph und schmilzt unscharf bei 205°.

0.1838 g Sbst.: 0.5785 g CO₂, 0.1043 g H₂O.
 $C_{52}H_{44}N_4$. Ber. C 86.18, H 6.07.
 Gef. » 85.84, » 6.35.

Die Dissoziation führt hier schon in siedendem Toluol zu einer intensiv rotbraunen Lösung, deren Farbton bei sehr raschem Abkühlen zurückgeht und bei erneutem Erwärmen wiederkehrt. Nach 1-stündigem Kochen war das Radikal vollständig zersetzt, aus der Lösung konnte *N,N'-Di-p-tolyl-benzidin* vom Schmp. 233° isoliert werden. In konz. Schwefelsäure löst sich das Hydrazin, wie alle hier behandelten Körper dieser Klasse, mit intensiv dunkelblauer Farbe. Die Anlagerung von Triphenyl-methyl an das Radikal gelang uns nicht. In Benzol-Lösung wurde für das Hydrazin die vierfache Molekulargröße gefunden (M = 2736. Ber. M = 2896).

Durch Einleiten von Stickoxyd in die auf 90° erwärmte Pyridin-Lösung des Hydrazins entstand auch hier das Bis-nitrosoamin des *N,N'-Di-p-tolyl-benzidins*. Das Rohprodukt wurde nach dem Trocknen aus der Hülse mit Äther extrahiert und dann durch Krystallisation aus Benzol, in dem es schwer löslich ist, in feinen gelben Nadeln erhalten. Schmp. 188—191° u. Zers. Das Produkt stimmte vollkommen überein mit einem Präparat, das in

Eisessig-Lösung aus Di-*p*-tolyl-benzidin mit Natriumnitrit dargestellt war. Der Eisessig-Lösung waren vor dem Nitrit wenige Tropfen konz. Schwefelsäure zugefügt worden. Das so gewonnene Nitrosamin schmolz nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 189—195° u. Zers.

0.1182 g Sbst.: 0.3190 g CO₂, 0.0571 g H₂O.

C₂₆H₂₂O₂N₄. Ber. C 73.93, H 5.21.

Gef. » 73.60, » 5.41.

Die Abspaltung des Stickoxyds und die schließliche Rückbildung von *N,N'*-Di-*p*-tolyl-benzidin geht genau so vor sich, wie dies für das Derivat des Diphenyl-benzidins beschrieben ist.

N,N'-Di-*p*-anisyl-benzidin.

Das als Ausgangsmaterial erforderliche *p*-Methoxy-diphenylamin wurde nach der Vorschrift B. 43, 708 [1910] dargestellt. Die Verseifung des Acetyl derivats wird anstatt mit Salzsäure mit einem Überschuß von alkoholischem Kali ausgeführt.

8 g der reinen Verbindung, gelöst in 100 ccm Eisessig, werden in 60 ccm mit 170 ccm Wasser verd. Schwefelsäure eingegossen; das Gemisch wird dann bei 5° mit der Lösung von 5.4 g Natriumbichromat in 200 ccm Wasser im Verlauf von 5 Min. zusammengebracht, wobei die Temperatur nicht über 10° stieg. Den dunkelblauen Farbsalz-Niederschlag reduziert man hierauf innerhalb 8 Stdn. bei 70° mit einer auf das 5-fache Volumen verdünnten Bisulfit-Lösung von 104 ccm. Der getrocknete Niederschlag liefert nach der Extraktion mit siedendem Toluol das neue Benzidin in schönen, silberglänzenden Schuppen; Schmp. 226°. Ausbeute 30%.

0.1620 g Sbst.: 0.4680 g CO₂, 0.0903 g H₂O.

C₂₆H₂₄O₂N₂. Ber. C 78.78, H 6.06.

Gef. » 78.79, » 6.23.

Die Dehydrierung zum Bis-*di*-*p*-anisyl-dibiphenylenhydrazin geht hier glatter mit Silberoxyd vor sich, als mit Permanganat, da das Benzidin in Aceton sehr schwer löslich ist. 1 g des Benzidins wird in 20 ccm reinen trockenen Pyridins gelöst, die Lösung wird dann mit 2 g Silberoxyd 1 Stde. geschüttelt. Sie hat dann infolge schon in der Kälte einsetzender Radikal-Dissociation des gebildeten Hydrazins einen rötlichen Ton angenommen. Man filtriert und fällt zuerst durch Zugabe von absol. Äther braune Schmieren aus. Nach erneutem Filtrieren wird die Pyridin-Äther-Lösung mit Wasser versetzt, wobei sich das Hydrazin als amorphes, hell-graues Pulver abscheidet.

Das getrocknete Produkt wird, unter erheblichen Verlusten, durch Ausfällen der Benzol-Lösung mit Äther gereinigt. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 200°.

0.0803 g Sbst.: 0.2324 g CO₂, 0.0421 g H₂O.
 $C_{52}H_{44}O_4N_4$. Ber. C 79.19, H 5.58.
 Gef. » 78.93, » 5.86.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie bei den beschriebenen Bis-Hydrazinen. Die Dissoziationsfarbe dieses Hydrazins ist grün; sie tritt schon in der erwärmten Benzol-Lösung sehr intensiv auf und wird durch Abkühlen der Lösung wie in den anderen Fällen abgeschwächt.

Die große Neigung der Anisylverbindung zur Dissoziation erlaubt die Anlagerung von Stickoxyd schon bei mäßiger Temperatur. Man leitet unter den erforderlichen Kautelen für die Reinhaltung des Gases in die kalte Benzol-Lösung des Hydrazins $\frac{1}{2}$ Stde. lang Stickoxyd in mäßigem Strom ein, erwärmt dann noch kurze Zeit auf 60°, verdrängt alles NO durch CO₂ und dampf dann die Lösung im Vakuum ein. Der Rückstand wird in wenig Benzol gelöst, hierzu setzt man das gleiche Volumen Alkohol und gewinnt so nach einigem Stehen das Bis-nitrosamin in gelben Nadelchen vom Schmp. 160° (u. Zers.).

0.1615 g Sbst.: 17.4 ccm N (18.5°, 721 mm).
 $C_{26}H_{22}O_4N_4$. Ber. N 12.33. Gef. N 11.97.

Beim Kochen des Bis-nitrosamins in Toluol-Lösung wird Stickoxyd abgespalten, wobei sich unter Grünfärbung das Radikal H₅CO₂.C₆H₄.N.C₆H₄.C₆H₄.N.C₆H₄.OCH₃ zurückbildet.

N,N'-Bis-[p-chlor-phenyl]-benzidin.

p-Chlor-diphenylamin: 15 g *p*-Chlor-acetanilid, 25 g Brom-benzol, 8 g Kaliumcarbonat (getrocknet), 0.05 g Kupferbronze, etwas Jod und Jodkalium werden nach dem Ullmann-Goldbergschen Verfahren in 80 ccm frisch destilliertem Nitrobenzol 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem gründlichen Abblasen des Lösungsmittels wird der Rückstand ausgeäthert, getrocknet, der Äther abdestilliert und sein Inhalt mit einem Überschuß von alkoholischem Kali durch 3-stündiges Kochen entacetyliert. Das teils auskristallisierende, teils durch Wasser ausgefällte *p*-Chlor-diphenylamin wird aus Methylalkohol rein erhalten. Schmp. 74°. Die Ausbeute beträgt 72% der Theorie. Der Körper ist schon von Ullmann¹⁾ beschrieben.

Für die Reinigung aller Diarylamine, namentlich auch des schwer umzukristallisierenden *p*-Amino-diphenylamins empfiehlt sich die Destillation im Hochvakuum unter Verwendung eines sog. Schwertkorbens.

¹⁾ A. 355, 339 [1907].

Die Oxydation vom *p*-Chlor-diphenylamin zum Benzidin wird genau nach der für Di-*p*-anisyl-benzidin beschriebenen Methode ausgeführt. Ausbeute 40 %. Glänzende Blättchen vom Schmp. 205°.

0.1279 g Sbst.: 0.3329 g CO₂, 0.0537 g H₂O.
 $C_{24}H_{18}N_2Cl_2$. Ber. C 71.11, H 4.44.
 Gef. » 70.99, » 4.69.

Das dazugehörige Bis-Hydrazin gewinnt man wieder durch Dehydrierung des Benzidins mit Permanganat in Aceton-Lösung. Bei der größeren Löslichkeit von Bis-[*p*-chlor-phenyl]-benzidin in Aceton wird nur die Hälfte an Lösungsmittel gegenüber den früheren Vorschriften erforderlich. Das Hydrazin schmilzt nicht scharf bei 230°, in seinen Eigenschaften deckt es sich vollkommen mit seinen Vorgängern.

0.1120 g Sbst.: 0.2920 g CO₂, 0.0430 g H₂O.
 $C_{48}H_{32}N_4Cl_4$. Ber. C 71.46, H 3.97.
 Gef. » 71.10, » 4.29.

In siedendem Toluol tritt die braunrote Farbe des durch Dissoziation entstehenden Radikals auf, die beim Erkalten der Lösung wieder zurückgeht.

Beim Einleiten von Stickoxyd in die auf dem siedenden Wasserbad erhitzte Toluol-Lösung werden von dem 2-wertigen Radikal zwei Mol NO angelagert. Aus der Lösung wurde das erwartete Bis-nitrosamin in der früher beschriebenen Weise isoliert und durch Umkristallisation aus Benzol-Alkohol in hellgelben Nadelchen rein erhalten. Schmp. 193° (u. Zers.).

0.1470 g Sbst.: 15.6 ccm N (19°, 720 mm).
 $C_{24}H_{16}O_2N_4Cl_2$. Ber. N 12.09, Gef. N 11.75.

Bis-Hydrazin aus Chino-benzidin.

(Bearbeitet von Fr. E. Haas.)

2.6 g Chino-benzidin (IV.) werden, in 15 ccm Pyridin + 10 ccm absol. Äther gelöst, 4½ Stdn. mit 3.5 g Silberoxyd auf der Maschine geschüttelt. Man filtriert und wäscht den Niederschlag gut mit Pyridin und fällt aus dem gesamten Filtrat das Hydrazin mit einem Gemisch gleicher Teile Äther und Gasolin aus. Zur Reinigung wird das Rohprodukt (1.6 g) in möglichst wenig Chloroform gelöst und wie eben gefällt. Man erhält so das Bis-Hydrazin als amorphes, farbloses Pulver, das unscharf bei 172° zu einer roten Flüssigkeit schmilzt.

0.1184 g Sbst.: 0.3562 g CO₂, 0.0746 g H₂O. — 0.1162 g Sbst.: 11.1 ccm N (24°, 723 mm).

$C_{36}H_{36}N_4$. Ber. C 82.38, H 6.92, N 10.70.
Gef. » 82.05, » 7.05, » 10.72.

Das Bis-Hydrazin ist unlöslich in Gasolin und Äther, schwer löslich in kaltem Benzol, leichter in heißem, sehr leicht in Chloroform und Pyridin.

Wie die Dissoziationsfähigkeit der Bis-Hydrazine aus Diaryl-benzidinen eine Parallelie zeigt zu der der Tetraarylhydrazine — aus denen die Benzidine durch Umlagerung entstehen können —, so verhält sich auch hier das Bis-Hydrazin analog dem Hydrazin aus Tetrahydro-chinolin, aus dessen Umlagerung auch Chino-benzidin hervorgeht. Das Bis-Hydrazin zeigt in siedendem Xylol noch keine merkbare Dissoziation; man muß die Temperatur des siedenden Benzoesäure-esters zu Hilfe nehmen, um den Radikal-Zerfall durch die auftretende und bei sehr raschem Arbeiten durch Abkühlen abschwächbare Rotbraunfärbung zu erkennen. Von Eisessig wird das Hydrazin mit olivbrauner, bald in grün übergehender Färbung langsam gelöst, konz. Salzsäure zersetzt unter Rotfärbung. Bei der Reduktion der in Eisessig gelösten Substanz mit Zinkstaub und wenig konz. Salzsäure wurde Chino-benzidin vom nicht scharfen Schmp. 127° (statt 128—129°) zurück erhalten.

Das Bis-Hydrazin aus Chino-benzidin zeigte in Bromoform-Lösung im Mittel von drei Bestimmungen die Molekulargröße von 1097, ber. für $(C_{36}H_{36}N_4)_2$ 1048.

Bei einem Vergleich der chinoiden Salze aus Chino-benzidin und dem ihm nahe verwandten *symm.-N,N'-Dimethyl-benzidin*, die in sehr verdünnter äquimolekularer Lösung der Basen in Salzsäure bzw. Essigsäure durch Oxydation mit Bromwasser erhalten wurden, zeigte sich, daß das grüne merichinoide Salz vom Chino-benzidin nur in essigsaurer und acetal-haltiger Lösung beständig ist, durch Mineralsäure aber in das gelbe holochinoide Salz sich umwandelt (neben dem natürlich das farblose Salz der Ausgangsbase entsteht). Das ebenfalls grüne teilchinoide Salz des Dimethyl-benzidins ist gegen Mineralsäure beträchtlich beständiger.