

210. Heinrich Wieland, Egon Popper und Hermann Seefried: Über das Auftreten freier Radikale bei chemischen Reaktionen. Zur Kenntnis der Radikale der basischen Triphenyl-methan-Farbstoffe.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule München und aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]

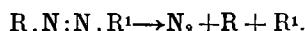
(Eingegangen am 6. April 1922.)

In einer früheren Untersuchung¹⁾ ist damit begonnen worden, die Frage experimentell zu prüfen, in welchem Umfang bei einfachen Reaktionen organischer Stoffe intermediär freie Radikale gebildet werden. Es wurden dort Bedenken darüber geäußert, ob es angängig sei, bei Umsetzungen, deren Formulierung scheinbar zu dieser Annahme herausfordert — z.B. bei der Wurtzschen Synthese — die Beteiligung freier Radikale als feststehend anzunehmen. Zu berücksichtigen schien vielmehr die Möglichkeit, daß, wie in dem angezogenen Beispiel, gesättigte Zwischenprodukte die Reaktion vermitteln, oder daß sich extreme Strukturänderungen, wie im Falle der Benzidin-Umlagerung, ohne Dissoziation aus Verlagerungen innerhalb der Bindungszone des Moleküls ergeben. Ein derartiger Verlauf ist nicht nur für die Benzidin-Umlagerung, sondern auch für die Isomerisation aromatischer Nitrosamine zu *p*-Nitrosoverbindungen bewiesen worden. Hier hat das Experiment die klare Entscheidung gebracht. Wenn der Umlagerung von Diphenyl-nitrosamin zu *p*-Nitroso-diphenylamin eine Dissoziation in die Radikale Diphenylstickstoff und N:O vorausginge:



so müßten diese beiden Radikale auch zu der *p*-Nitrosoverbindung zusammentreten. Aus ihnen entsteht aber ausschließlich Diphenyl-nitrosamin.

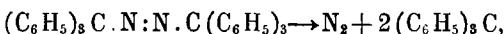
Wir haben jetzt eine weitere Reaktionsgruppe von den angeführten Gesichtspunkten aus in Angriff genommen, nämlich die Zersetzung labiler Azoverbindungen, bei der die Azo-gruppe als elementarer Stickstoff entweicht und die beiden mit ihr verbundenen Reste, der Gleichung nach, als Radikale zurückläßt:



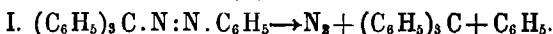
¹⁾ B. 48, 1098 [1915].

Die Reaktion ist zuerst an dem von Gomberg¹⁾ dargestellten Phenylazo-triphenyl-methan, $(C_6H_5)_3C \cdot N : N \cdot C_6H_5$, studiert worden. Gomberg hat schon mehrere Jahre vor der Entdeckung des Triphenyl-methyls, im Heidelberger Laboratorium, diesen Körper durch Erhitzen bis zum Schmelzpunkt zersetzt und hat dabei bekanntlich in der freilich bescheidenen Ausbeute von durchschnittlich 2% Tetraphenyl-methan erhalten.

Daß Azo-triphenylmethan, wie der eine von uns im Jahre 1909 gefunden hat²⁾, in Stickstoff und Triphenyl-methyl zerfällt:



kann nicht als Beweis für das tatsächliche Auftreten des freien Radikals bei der Reaktion angesehen werden, denn hier können ja die freien Radikale auch aus dem Äthan sekundär entstanden sein. Es ist nämlich durchaus nicht erforderlich, anzunehmen, daß der Zerfall der Azokörper wegen der Abstoßung von N_2 mit einer völligen Lösung des Molekularverbandes, mit der primären Bildung der freien Radikale R und R' verbunden sein müsse, gemäß der Gleichung (I.):



Eine andere Auffassung ist von vornherein zum mindesten ebenso berechtigt, nach der der Azo-Stickstoff vermöge seines hohen Bindungspotentials³⁾ aus dem Molekül gleichsam herausbricht, ohne dessen Bestand im übrigen weiter in Mitleidenschaft zu ziehen. Das nachstehende Schema (II.) würde dies ungefähr zum Ausdruck bringen:



Die Möglichkeit eines derartigen Reaktionsverlaufs ergibt sich aus der Tatsache, daß Vorgänge von der Art der Benzidin-Umlagerung sich grundsätzlich so abspielen. Hier, wie in unserem Beispiel werden — das ist das Gemeinsame — paarweise Bindungen frei, die Stellen freier Valenz bleiben aber in gegenseitiger Anziehung, ohne daß ihre Träger in Gestalt freier Radikale auseinandergehen. Im Endprodukt haben sich dann die freien Valenzen gegenseitig durch normale Bindung abgesättigt. Diese Verhältnisse finden in den gebräuchlichen Formeln keine Beachtung, ob-

¹⁾ B. 30, 2043 [1897]; B. 36, 1088 [1903].

²⁾ B. 42, 3023 [1909].

³⁾ Der Vorgang ist stark exothermisch.

wohl wir mit ihnen schon bei den einfachsten intramolekularen Umlagerungen zu rechnen haben. Sie treten z. B. bei jeder Wasserstoff-Wanderung in Erscheinung, und der Unterschied dieser Reaktionsweise gegenüber der einer Dissoziation in Radikale wird sofort klar, wenn wir daran erinnern, daß die Enolisierung eines Ketons oder der umgekehrte Vorgang niemals zur Bildung freier Wasserstoffatome und der entsprechenden Radikale führt. Dieser Unterschied im Reaktionsmechanismus zwischen (I.) und (II.) wäre am zweckmäßigsten so auszudrücken, daß man die Bestandteile des Moleküls, die keine Dissoziation erfahren (II.), in einen geeigneten Rahmen wie einen Kreis einfaßt. Wir nehmen an, daß die von ihrer Bindung für einen Augenblick losgelösten Atome oder Gruppen durch eine Art von Gravitation im Kraftfeld des Moleküls solange festgehalten werden, bis sie, an der Flucht als freie Radikale verhindert, wieder an der gleichzeitig frei gewordenen Valenzlücke eine feste Haftung gefunden haben.

Die Zersetzung des Phenylazo-triphenyl-methans und aller mit ihm untersuchten Derivate wurde, im Gegensatz zu Gomberg, der die feste Substanz bis zum Schmelzpunkt erhitzt hat, in Lösungsmitteln vorgenommen. In allen Fällen wurde vorher festgestellt, daß hierbei schon ziemlich weit unterhalb des Schmelzpunkts, bei etwa 80°, eine vollständige Abtrennung des Stickstoffs erfolgt. Meist wurde ein mit besonderer Sorgfalt gereinigter und über Natrium getrockneter Petroläther vom Sdp. 90—120° benutzt, in einigen Fällen auch Xylool und Benzoesäure-äthylester.

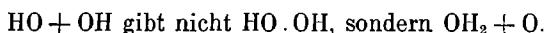
Bei allen Spaltungen, die vorgenommen wurden, entstand Tripheyl-methyl, durch Spektrum und Farberhöhung beim Abkühlen der Lösungen nachgewiesen und nach Einleiten von Luft oder Sauerstoff als Tripheylmethyl-peroxyd isoliert. Die schwankende Ausbeute erreichte ihr Maximum bei einem Versuch, der 35% der theoretisch möglichen ergab. So hätte Gomberg den zu so großer Bedeutung gelangten Kohlenwasserstoff schon drei Jahre vor seiner Entdeckung unter den Händen gehabt. Das Auftreten des Radikals Tripheyl-methyl bei der Zersetzung von Phenylazo-triphenyl-methan spricht eindeutig für den Reaktionsverlauf, wie er oben in der Gleichung (I.) formuliert ist. Das weitere Interesse richtet sich auf das Schicksal des Radikals Phenyl, das unabsehlich neben Tripheyl-methyl und elementarem Stickstoff bei der Reaktion auftreten muß. Die bestehende Auffassung über die Reaktionsweise freier Radikale erwartet, daß das Radikal Phenyl zu Biphenyl polymerisiert

vorgefunden werde. Dies ist aber nicht der Fall. Wir haben sehr viel Mühe auf Versuche verwendet, Biphenyl aus der Zersetzungreaktion zu isolieren. Die Phenylgruppe ist auch für den leichteren Nachweis durch Chlor markiert worden, indem wir die *p*-Chlor-phenylazo-Verbindung der Zersetzung unterwarfen. Bei keinem Versuch wurde Biphenyl oder *p,p'*-Dichlor-biphenyl auch nur in kleinsten Mengen scharf nachgewiesen, und wenn sich auch Andeutungen für das Auftreten von Spuren des Kohlenwasserstoffs ergaben, so kann doch mit aller Bestimmtheit gesagt werden, daß seine Rolle bei der Veränderung des Radikals Phenyl eine ganz untergeordnete und für die hier entstandene Frage belanglose ist. Daß auch bei der Zersetzung des festen Azokörpers kein Biphenyl entsteht, hat schon Gomberg beobachtet, und er zieht daraus den Schluß, daß aus diesem Grunde auch kein Hexaphenyl-äthan entstehen könne.

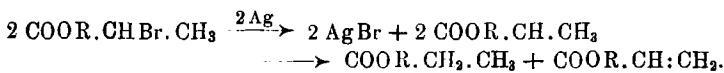
Ob die geringe Menge von Tetraphenyl-methan, die bei der Reaktion gebildet wird, aus einem Reaktionsverlauf nach Gleichung (II.) hervorgeht oder aus der Vereinigung von Triphenyl-methyl mit Phenyl, das kann nicht entschieden werden. Auch wenn die zweite Möglichkeit zutreffen sollte, so wäre damit doch noch nichts ausgesagt über den Verbleib der Menge von Phenyl-Radikal, die dem die Vereinigung verweigernden, als Peroxyd isolierten Triphenyl-methyl äquivalent ist. Es konnte schließlich ganz einwandfrei nachgewiesen werden, daß das Radikal Phenyl als Benzol, *p*-Chlor-phenyl als Chlorbenzol und das aus der *p*-Nitro-phenylazo-Verbindung zu erwartende *p*-Nitro-phenyl als Nitro-benzol unter den Endprodukten der Reaktion auftreten. Wir glauben, daß bei den hier studierten Reaktionen ein Zweifel daran, daß die Radikale Phenyl, Chlor-phenyl und Nitro-phenyl in erster Phase auftreten, nicht bestehen kann. Es ist der Zerfall der Aryl-azo-triphenyl-methane, soweit wir sehen, die erste Reaktion, bei der einwandfrei ein aromatisches Radikal erwartet werden muß. Und dieses Radikal sättigt sich nicht paarweise ab, sondern verändert sich im Sinne einer Regel, die für die intermolekulare Zersetzung von Radikalen charakteristisch ist, derart nämlich, daß ein Mol des Radikals sich auf Kosten eines anderen hydriert¹⁾. Ob hier wirklich die Hydrierung gerade in dieser Weise vor sich geht, können wir nicht sagen; den an Wasserstoff ärmeren Partner

¹⁾ A. 381, 200 [1911].

des Benzols haben wir aus der sehr schwierig zu bearbeitenden Reaktionsmasse bisher nicht isolieren können. Es ist nicht ausgeschlossen, daß einem anderen der vielfachen Bestandteile des Reaktionsgemisches der Wasserstoff entzogen wird. Wie dem auch sei, soviel steht fest, daß unsere Anschauung über das Schicksal intermediär auftretender Radikale durch das unerwartete Resultat der vorliegenden Untersuchung geändert werden muß. Der Ausgleich der freien Valenz braucht nicht durch gegenseitige Absättigung, d. h. Polymerisation, zu erfolgen. Der hier festgestellte Ausgleich, der in seinen Einzelheiten weiter studiert wird, hat eine Analogie, auf die ich schon früher hingewiesen habe¹⁾. Es ist dies das Schicksal der an der Anode entladenen Hydroxyl-Ionen, die sich nicht zu Hydroperoxyd vereinigen, sondern sich paarweise zu Wasser und atomarem Sauerstoff disproportionieren:



Manche Beobachtungen, die bei der Kolbeschen Elektrolyse fetsaurer Alkalosalze gemacht worden sind, geben Anlaß, an eine Radikal-Disproportionierung analoger Art zu denken, auch die Resultate vieler Wurtzscher Reaktionen. So z. B., wenn bei der Einwirkung von molekularem Silber (Silberstaub) auf α -Brom-propionsäure-ester²⁾, neben Dimethyl-bernsteinsäure-ester, Propionsäure- und Acrylsäure-ester auftreten:



Besonders interessant ist hier, daß bei der Reaktion auch das Anhydrid der Dimethyl-maleinsäure erhalten wurde.

Über die Radikale der basischen Triphenyl-methan-Farbstoffe.

Die Methode der Spaltung von Arylazo-triaryl-methanen erlaubt allgemein, Kohlenstoff-Radikale der Triaryl-methyl-Gruppe wenigstens in Lösung darzustellen und kennen zu lernen. Daraus ergab sich die Möglichkeit, auch mit den Radikalen der Triphenyl-methan-Farbstoffe bekannt zu werden.

Hugo Weil³⁾ hat schon vor längerer Zeit das Carbinol des Malachitgrüns mit Phenyl-hydrazin umgesetzt. Er gibt dem Reaktionsprodukt, das unter Wasserabspaltung entsteht, eine ziemlich unwahrscheinliche Struktur, die er unter dem Ein-

) A. 392, 129 [1912].

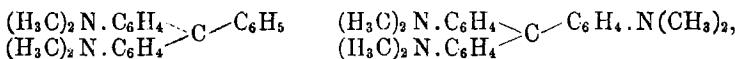
) Hell und Rothberg, B. 22, 60 [1889].

) B. 28, 211 [1895].

druck der späteren Arbeiten, namentlich von Hantzsch und A. v. Baeyer, sicherlich wieder verlassen hat. Der Körper ist in der Tat die Hydrazoverbindung $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Durch Silberoxyd kann aus ihr Wasserstoff abgespalten werden, wir erhielten so den prächtig krystallisierten, goldgelben Azokörper. In gleicher Weise ist das Carbinol des Krystallvioleths mit Phenyl-hydrazin umgesetzt worden. Der aus der Hydrazoverbindung mit Silberoxyd gewonnene Azokörper ist ebenfalls eine schön krystallisierte, auch nur gelb gefärbte Substanz. Auch vom einfachen *p*-Rosanilin aus gelang nach Überwindung einiger Schwierigkeiten die Darstellung des Phenylhydrazo-tris-[*p*-amino-phenyl]-methans, das sich viel weniger leicht zum Azokörper oxydieren ließ.

Von den drei genannten Farbstoff-Carbinolen sind auch die *p*-Chlorphenyl-hydrazo- und von den beiden ersten auch die dazu gehörigen Azo-verbindungen gewonnen worden. Es sollten an den beiden Reihen die Resultate über das Ausbleiben der Biphenyl-Bildung bei der Zersetzung der gemischten Azokörper mit aller Schärfe gesichert werden. Denn hier erlaubte die Basizität der Triaryl-methan-Komponente, alles, was nicht der Phenylseite angehörte, durch Säure quantitativ aus der Reaktionslösung zu beseitigen und jede etwaige Störung durch wasser dampf-flüchtige Nebenprodukte (Triphenyl-methan) fern zu halten. Auch mit diesem besonders geeigneten Material verließen die Versuche genau wie früher, es wurde weder Biphenyl, noch *p*, *p'*-Dichlor-biphenyl aufgefunden.

Die Zersetzung der neuen basischen gemischten Azo-verbindungen — die vom *p*-Rosanilin abgeleitete macht eine Ausnahme — erfolgt unter genau den gleichen Bedingungen und Erscheinungen, wie bei ihren einfacher zusammengesetzten Vorgängern. Es treten dabei, mit gleicher Deutlichkeit wie dort erkennbar, die freien Radikale der Farbstoffe auf:



und diese Radikale Bis-*p*-dimethylamino-, Tris-*p*-dimethylamino-triphenylmethyl sind überraschenderweise nicht oder kaum tiefer gefärbt als Triphenyl-methyl selbst. Ihre Lösungen sind in der Hitze (90°) dunkel orangerot, in der Kälte orangestrichig-gelb. Beim Schütteln mit Luft werden sie wie dieses, wenn auch wegen farbiger Nebenprodukte nicht vollständig, entfärbt. Die Peroxyde sind, wie auch die Radikale selbst, sehr unbeständig. Sie fallen beim Einschütteln von Luft in die Reaktionslösung in farblosen Flocken aus, die aber nach

kurzer Zeit verschmieren; das Spektrum der neuen Radikale ist wie das des einfachen Triphenyl-methyls durch charakteristische Absorptionsbanden ausgezeichnet.

Es ist völlig unerwartet, daß die sonst so kräftig farbvertiefend wirkenden basischen Gruppen an den Benzolkernen hier auf die Absorption so gut wie gar keinen Einfluß üben, namentlich wenn man die mächtige Wirkung der sonst in dieser Hinsicht ziemlich belanglosen Phenylgruppen in den Radikalen der Biphenyl-Reihe zum Vergleich heranzieht. Tri-*p*-biphenylyl-methyl ist intensiv violettrot¹⁾, Tris-*p*-dimethylamino-triphenylmethyl gleich dem Triphenyl-methyl selbst nur gelb gefärbt. Der Dissoziationsgrad, über den wir für die basischen Radikale nichts aussagen können, spielt in der Frage der Absorptionsstärke keine Rolle. Es kann daher die mehr oder weniger große Affinitätsbeanspruchung des Methyl-Kohlenstoffatoms durch die drei Arylgruppen, die wohl den Grad der Dissoziation bedingt, hier nicht zur Erklärung herangezogen werden. Wir stoßen wieder auf einen der nicht seltenen Fälle, die sich einer gesetzmäßigen Regelung der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe in den Weg stellen, wenn wir nicht der von manchen Fachgenossen vertretenen Auffassung beitreten wollen, die tiefe Farbe des Tri-biphenylyl-methyls und einiger Aryl-naphthyl-methyle sei durch eine, vielleicht im Rahmen eines Gleichgewichts stehende Umlagerung des benzoiden Radikals in ein chinoides zu erklären.

Mit Sicherheit geht aber, wie uns scheint, aus den mitgeteilten Befunden die Gültigkeit der chinoiden Struktur für die Triphenyl-methan-Farbstoffe hervor. Jede Art der Absättigung der Radikale durch Salzbildung am Methyl-Kohlenstoff, wie sie von Rosenstiel, eine Zeitlang auch von Baeyer und in valenztheoretisch modifizierter Form neuerdings wieder da und dort vertreten wird, halten wir für ausgeschlossen, da hieraus keine Verstärkung, sondern eher eine Abschwächung der Absorption abgeleitet werden kann.

Beschreibung der Versuche.

Über Phenylazo-triphenyl-methan. (E. Popper.)

Die Darstellung der Azokörper aus den durch Umsetzung der Triaryl-chlor-methane mit Aryl-hydrazinen gewonnenen Hydrazoverbindungen haben wir gegenüber der von Gomberg gegebenen Vorschrift, die durch Einleiten von nitrosen Gasen dehydriert, sehr vereinfacht. Wir schütteln die Ätherlösung der Hydrazoverbindung mit der nötigen Menge

¹⁾ A. 372, 1 [1909].

Bromwasser durch und erreichen so die sofortige und quantitative Bildung des Azokörpers. Anstelle des Triaryl-brom-methans haben wir in allen Fällen die billigere und leichter erhaltbare Chlorverbindung benutzt. In den meisten Fällen konnte auf die Isolierung des Hydrazokörpers verzichtet werden, indem die Ätherlösung von der Reaktion aus Triaryl-chlor-methan und Aryl-hydrazin nach der Entfernung des gebildeten salzsäuren Aryl-hydrazins direkt mit Bromwasser behandelt wurde.

Die ätherische Lösung von 35 g Phenylhydrazo-triphenyl-methan wird im Scheidetrichter unter zeitweiliger Kühlung nach und nach mit 550 ccm gekühlten gesättigten Bromwassers durchgeschüttelt (Jodkalium-Stärke-Papier). Ein kleiner Überschuß von Brom am Schluß der Operation ist unschädlich. Man läßt jetzt die wäßrige Schicht ab, entfernt das überschüssige Brom mit etwas verd. Bisulfit-Lösung, schüttelt etwa im Äther gelöstes Schwefeldioxyd mit verd. Sodalösung heraus, trocknet die orangefarbene Reaktionslösung mit Chlorcalcium und erhält nach dem Abdampfen des Äthers — gegen Ende unter Unterdruck — den Azokörper in schöner Krystallisation. Unbedeutende Schmieren werden durch Digestion mit wenig kaltem Alkohol herausgelöst, das abfiltrierte Produkt krystallisiert man aus wenig Benzol, das nicht bis zum Sieden erhitzt werden darf, um, indem man der gesättigten Benzollösung etwa die Hälfte des Volumens an Alkohol zusetzt.

Die Zersetzung des Phenylazo-triphenyl-methans wurde in sorgfältig gereinigtem Ligroin vorgenommen. Zur Reinigung wurde ein gutes Präparat des Handels (Kahlbaum) zuerst einen Tag auf der Maschine mit mehrfach erneuerter konz. Schwefelsäure durchgeschüttelt. Das so behandelte und mit Wasser gewaschene Produkt unterwarf man dann der Einwirkung von Permanganat, in dem es mit dessen gesättigter Lösung, die ebenfalls mehrfach erneuert wurde, 10 Std. zuerst im Scheidetrichter, dann auf der Maschine geschüttelt wurde; dann fand keine Einwirkung mehr statt. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurde über Natrium destilliert. Verwendung fand die Fraktion von 90—120° Für die späteren Versuche, die über das Schicksal des Radikals Phenyl Aufschluß gaben, schloß sich an diese Reinigung noch eine mehrstündige Nitrierung mit Nitriersäure, die auch auf der Schüttelmaschine vorgenommen wurde. Schließlich wurde das so behandelte Ligroin noch zur Entfernung etwa entstandener Nitroverbindungen der Einwirkung von Zinn und konz. Salzsäure ausgesetzt, mit dem Erfolg, daß nun bei mehrfachen Kontrollversuchen auch nicht die Spur eines nitrierbaren Kohlenwasserstoffs darin angetroffen werden konnte.

Alle Versuche wurden in einer Atmosphäre von völlig reinem Stickstoff ausgeführt. Das Gas ging von der Stahlflasche durch ein erhitztes Verbrennungsrohr, das in seiner ganzen Länge mit Kupfer gefüllt war, und von hier aus über eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure direkt in das Zersetzungsgefäß. Als solches diente bei größeren Ansätzen ein Fraktionierkolben, im allgemeinen ein größeres Saugrohr mit seitlichem Ansaetzrohr. Für völligen Ausschluß von Feuchtigkeit war Sorge getragen. In allen Versuchen wurde im Vorversuch der bei der Zersetzung entstehende Stickstoff im Azotometer quantitativ bestimmt; die aufgefangene Menge entsprach stets der von der Theorie geforderten. Die Zersetzung der gelösten Azokörper geht bei beträchtlich tieferer Temperatur vor sich, als wie im festen Zustand, im allgemeinen zwischen 80° und 100°.

Daß bei der Zersetzung von Phenylazo-triphenyl-methan Triphenyl-methyl entsteht, kann man schon im rohen Reagensglas-Versuch zeigen. Als Lösungsmittel verwendet man Ligroin — in dem die Substanz erst während der Reaktion sich löst — oder auch Xylol. Man leitet am besten während der Spaltung Kohlensäure ein und nimmt dann mit Hilfe des Taschen-Spektroskops das auftretende Radikal leicht wahr. Nach beendeter Zersetzung kühlte man im CO₂-Strom ab und erreicht jetzt beim Ausschütteln mit Luft den bekannten Rückgang der Farbe, der allerdings wegen gelber Nebenprodukte nicht bis zur völligen Entfärbung führt. In größerem Maßstab wird der Versuch folgendermaßen ausgeführt. 14 g des reinen Azokörpers werden unter 40 ccm gereinigten Ligroins im Stickstoffstrom im Schwefelsäurebad bis zur Temperatur der beginnenden Spaltung erhitzt. Sie beginnt schon wenig über 70° unter Stickstoff-Entwicklung und unter zunehmender Rotfärbung der Lösung (Triphenyl-methyl). Man geht mit der Temperatur langsam höher bis 80° und findet, daß nach 10 Min. die Gasentwicklung aufgehört hat, und daß alle Substanz in Lösung gegangen ist. Nun entfernt man das Bad, läßt auf etwa 50° abkühlen und leitet in die granatrote Lösung trockene Luft oder Sauerstoff ein. Der Farbton geht sichtbar zurück und bleibt schließlich auf einem etwas rotstichigen Gelb stehen. Triphenylmethyl-peroxyd hat bald begonnen, sich in farblosen Krystallen auszuscheiden. Zur Vollendung der Krystallisation bleibt die Lösung über Nacht stehen, dann wird abgesaugt und das Peroxyd aus siedendem Toluol umkrystallisiert. Nach wiederholter Krystallisation aus dem gleichen Lösungsmittel besaß das Produkt den gleichen Schmelzpunkt wie ein Kontrollpräparat, nämlich den von 186°. Bei der gleichen Temperatur schmolz die Mischung beider.

0.1845 g Sbst.: 0.5948 g CO₂, 0.0996 g H₂O.
 $C_{33}H_{30}O_2$. Ber. C 88.03, H 5.79.
 Gef. » 87.93, » 6.04.

Die Menge des entstandenen Peroxyds wechselte stark. Bei einem großen Ansatz mit 43.2 g Azokörper wurden davon 11.5 g erhalten, das sind 35% der theoretisch möglichen Menge. Wenn man konzentrierter, d. h. mit weniger Ligroin arbeitet, gewinnt man bedeutend weniger Triphenyl-methyl-peroxyd.

Aus dem Filtrat vom Peroxyd, das noch gelb gefärbt ist, wird zuerst das Ligroin mit Wasserdampf abdestilliert, dann die Vorlage gewechselt und auf Biphenyl gefahndet. Ein langsam übergehender krystallisierter Stoff erwies sich als Triphenyl-methan; er schmolz direkt bei 85° und wurde aus Alkohol rein erhalten. Die Suche nach Biphenyl ist bei 6 Spaltungen dieses einfachsten Azokörpers unter verschiedenen Bedingungen der Zersetzung, bei stärkerer Konzentration in Ligroin, in Benzoesäure-ester, in Xylool, bei der Zersetzung unter Ligroin im Einschlußrohr, bei der Zersetzung der trocknen Substanz, mit aller Sorgfalt durchgeführt worden, ohne ein positives Resultat zu bringen. Es steht somit fest, daß das neben Triphenyl-methyl und Stickstoff auftretende Phenyl nicht zu diesem bimeren Kohlenwasserstoff führt.

Aus dem Rückstand von der Wasserdampf-Destillation, der im wesentlichen die gesamten Reaktionsprodukte außer Triphenyl-methyl enthält, haben wir nach der Aufnahme in Äther durch langsam erfolgende Krystallisation 0.5 g Tetraphenyl-methan (Schmp. aus Benzol 281—282°) isoliert. Nach der Entfernung des Äthers lieferte mehrmalige Digestion des teigigen Rückstandes mit kaltem Alkohol, den man langsam verdunsten ließ, 3.5 g Triphenyl-methan (aus Alkohol umkrystallisiert: Schmp. 91°).

0.1991 g Sbst.: 0.6806 g CO₂, 0.1190 g H₂O.

C₁₉H₁₆. Ber. C 93.44, H 6.56.

Gef. » 93.23, » 6.68.

Diese beiden Kohlenwasserstoffe sind von Goimberg auch bei der Zersetzung des festen Azokörpers angetroffen worden.

Versuche, das Radikal Phenyl in der Reaktionslösung abzufangen, sind vorläufig nur mit Stickoxyd unternommen worden. Wir haben die Zersetzung des Azokörpers im strömenden Stickoxyd ausgeführt, haben aber bei dem einen Versuch Nitroso-benzol nicht mit Sicherheit erhalten können.

Nachweis von Benzol als Reaktionsprodukt. (H. Seefried.)

Die Vermutung, das in keiner Gestalt auffindbare Radikal könnte flüchtig sein und als solches während der Reaktion entweichen, veranlaßte den Versuch, das aus der Spaltung von [*p*-Chlor-phenylazo]-triphenyl-methan außer Stickstoff

und Triphenyl-methyl zu erwartende Chlor-phenyl durch glühenden Ätzkalk zu zersetzen. 2 g des Azokörpers wurden in Ligroin gespalten, das Ansatzrohr stand mit einem Verbrennungsrohr in Verbindung, in dem 30 g Analysenkalk zur Rotglut erhitzt wurden. Dabei wurden einwandfrei 8 mg AgCl erhalten, dessen Chlor aus der Reaktionslösung stammen mußte. Es gelang aber nicht, aus der Spaltung des gleichen Azokörpers erwartetes Chlor-phenyl durch Äther-Kohlensäure zu kondensieren. Übrigens war auch die Menge des scheinbar in der flüchtigen Chlorverbindung angezeigten Radikals zu gering, um über seinen Verbleib im ganzen etwas Endgültiges auszusagen.

Die Annahme wurde wahrscheinlich, daß der chlorhaltige Stoff bei der Reaktionstemperatur verflüchtigtes Chlor-benzol sei, das in einer Menge von 6 mg übergegangen wäre. Soviel ließ die Dampfspannung des Chlor-benzols unter den angewandten Bedingungen etwa zu.

In diesem Fall war aus dem Phenyl selbst Benzol zu erwarten, das in relativ reichlicher Menge wie folgt nachgewiesen wurde. Die Zersetzung von 4 g des Azokörpers (Schmp. 118°) wurde unter 8 ccm völlig gereinigten Ligroins (vergl. oben S. 1823) vorgenommen. Es wurden 0.259 g Peroxyd isoliert. Die Lösung wurde kurz mit Wasserdampf destilliert, bis alles Lösungsmittel übergegangen war. Das vom mitkondensierten Wasser abgetrennte Ligroin trocknete man mit Chlorcalcium und schüttelte es dann etwa 5 Min. mit dem gleichen Volumen Nitriersäure kräftig durch. Beim Aufgießen auf Eis schied sich ein hellgelber, krystallinischer Körper ab, der nach einigem Stehen abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde (0.12 g). Er schmolz bei 85°, nach dem Umkristallisieren bei 88° und besaß vollkommen das Aussehen von *m*-Dinitro-benzol, dessen Schmelzpunkt bei 90° liegt. Daß dieses vorlag, bestätigte eine Stickstoff-Bestimmung:

3.965 mg Sbst.: 0.55 ccm N (17°, 745 mm).

$C_6H_4O_4N_2$. Ber. N 16.67. Gef. N 16.00.

Außerdem ist bei der Nitrierung Nitro-benzol entstanden, das im Ligroin gelöst geblieben ist. Die Schicht wurde von den verd. Mineralsäuren abgehoben und nochmals mit Wasserdampf destilliert. Das abgehobene Destillat wurde mit konz. Salzsäure und Zinn einige Minuten tüchtig durchgeschüttelt, dann dampfte man die vom Ligroin abgetrennte salzaure Lösung auf dem Wasserbad ein, zersetzte den Rückstand mit starker Natronlauge, ätherte 3-mal aus und fällte aus der getrockneten Ätherlösung das gebildete Anilin mit ätherischer Salzsäure.

Es wurden so 0.062 g salzsaurer Anilin erhalten. Schmp. gegen 190° (Anilin-Chlorhydrat 191°). Zum Überfluß wurde noch die Chlorkalk-Reaktion angestellt und ein Teil des Salzes diazotiert und mit β -Naphthol gekuppelt.

Der Versuch wurde nicht streng quantitativ durchgeführt. Es ist mehr Benzol entstanden, als den isolierten Derivaten entspricht. Aus ihrer Menge berechnen sich 0.092 g Benzol. Dem beim gleichen Versuch gewogenen Peroxyd (0.259 g) würden nur 0.078 g Benzol entsprechen. Es sprechen verschiedene Beobachtungen dafür, daß sich das zuerst entstehende Triphenyl-methyl während der Reaktion teilweise weiter umsetzt. Wir hoffen, darüber Aufschluß zu erhalten bei den in Aussicht genommenen Versuchen, zu erfahren, woher das Phenyl seinen Wasserstoff zur Benzol-Bildung nimmt.

Ebensowenig wie aus dem einfachen Azokörper Biphenyl, wurde aus *p*-Tolylazo-triphenyl-methan *p*-Bitolyt erhalten. Wir haben auch diese Verbindung, die schon Gomberg und Campbell¹⁾ beschreiben, nach dem Bromwasser-Verfahren dargestellt. Schöne orangefarbene Krystalle vom Zers.-Pkt. 105°.

[*p*-Chlor-phenylazo]-triphenyl-methan. (H. Seefried.)

Die Verbindung ist von den eben genannten Autoren aus Triphenyl-brom-methan und *p*-Chlorphenyl-hydrazin bereitet worden. Das *p*-Chlorphenyl-hydrazin haben wir in haltbarer Form und in einer Ausbeute von 85% nach folgender Methode dargestellt.

10 g *p*-Chlor-anilin werden in 19 ccm konz. Salzsäure und 38 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit der Lösung von 6 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser diazotiert. Die Diazolösung gießt man unter stetem Umrühren in die stark gekühlte Lösung von 55 g Natriumsulfit in 300 ccm Wasser, derart daß man mit der jeweiligen Zugabe wartet, bis der anfangs entstehende gelbe Niederschlag wieder verschwunden ist. Die Temperatur soll bei 0° bleiben. Zum Schluß erhält man eine fast klare gelbe Lösung, aus der sich das Diazosulfonat meist krystallinisch abscheidet. Nach kurzem Stehen bei Zimmertemperatur erwärmt man die Lösung auf dem Wasserbad bis auf 70°, setzt etwa 5 ccm konz. Salzsäure und hierauf 10—15 ccm Eisessig und Zinkstaub zu, wodurch die gelbe Lösung in kurzer Zeit völlig entfärbt wird. Die abfiltrierte Lösung wird auf die Hälfte ihres Volumens eingeengt, mit einem Drittel ihres jetzigen Volums an konz. Salzsäure versetzt und erkalten gelassen. Der ausgeschiedene Krystallbrei vom salzsauren *p*-Chlorphenyl-hydrazin wird scharf abgesaugt, in möglichst wenig warmem Wasser von 80° gelöst und nach dem Erkalten rasch mit starker Natronlauge zersetzt. Dabei scheidet sich die freie Base als farblose verfilzte Krystallmasse ab, die man gut auswässert und im Exsiccator rasch vollkommen trocknet. Das Präparat

¹⁾ C. 1898, II 1131.

ist in diesem Zustand nicht beständig. Fast ohne Verluste wird es in ganz reinem Zustand erhalten durch Sublimation im Vakuum, die man ganz einfach in der Weise ausführt, daß man die Substanz in einem nicht zu kleinen Rundkolben, der nur zu etwa einem Drittel eintaucht, im Ölbad erhitzt. Die freien Wände des Kolbens bedecken sich so mit einem voluminösen Überzug blendend weißer langer Krystallnadeln, die ohne Mühe herauszunehmen sind. Schmp. 85°. Ausbeute 8.5 g.

Die Darstellung des Azokörpers bedarf keiner näheren Beschreibung, da sie nach der schon angegebenen Methode vor sich geht. Die Angaben von Gomberg und Campbell können wir auch hinsichtlich der Hydrazoverbindung bestätigen. Wir finden den Schmelzpunkt um ein wenig höher, bei 105° (103.5°) für jene, bei 148—149° (145°) für diese Verbindung.

Die Spaltung von 4g des Azokörpers in 8ccm Ligroin beginnt bei 80° und verläuft unter den gleichen Erscheinungen wie bei der chlorfreien Substanz. Bei dem einen Versuch, der ausgeführt wurde, sind 0.143 g Triphenylmethyl-peroxyd isoliert worden.

Der Nachweis des bei der Spaltung entstandenen Chlor-benzols wurde nach dem gleichen Prinzip wie oben beim Benzol geführt, Abtrennung durch Wasserdampf-Destillation und Nitrierung des Destillats mit Salpeter-Schwefelsäure. Das Nitriergemisch wurde auf Eis gegossen, hierauf ausgeäthert. Sodalösung, mit der der Äther durchgeschüttelt wurde, färbte sich intensiv rot, ein Zeichen, daß höher nitrierte Chlor-benzole entstanden waren. Aus dem Gemisch der Nitrierungsprodukte ließ sich durch Wasserdampf-Destillation fast reines *p*-Chlor-nitro-benzol herausholen. Nachdem Äther und Ligroin übergegangen waren, folgte ein im Kühler teilweise erstarrender farbloser Körper, der in Äther aufgenommen, nach dem Verdampfen des Äthers durchaus einheitlich krystallisierte. 0.056 g. Die Substanz wurde auf Ton getrocknet und schmolz dann bei 75° (anstatt bei 83°).

4.380 mg Sbst.: 0.355 ccm N (21°, 744 mm).

$C_6H_4O_2NCl$. Ber. N 9.92, Gef. N 9.09.

Es liegt demnach zweifellos *p*-Chlor-nitro-benzol vor, dem wohl ein wenig der *o*-Verbindung beigegeben war. Der Rückstand von der Wasserdampf-Destillation war eine relativ bedeutende Menge eines langsam kry stallisierenden Ols, das zweifellos ein Gemisch höher nitrierter Chlor-benzole darstellt. Bei Wiederholung des Versuches wird durch Milderung der Nitrierungsmethode ein quantitativer Einblick in die Reaktion möglich werden. Wir können aber jetzt schon mit Bestimmtheit sagen, daß die aus dem isolierten Peroxyd errechneten Menge an Chlor-benzol durch den tatsächlichen Anfall auch hier übertroffen wird.

{*p*-Chlor-phenylazo]-tri-*p*-tolyl-methan. (E. Popper.)

3 g Tri-*p*-tolyl-chlor-methan werden in absolut-ätherischer Lösung mit der berechneten Menge (2.5 g = 2 Mol.) *p*-Chlorphenyl-hydrazin zusammengebracht. Nach mehrstündigem Kochen unter Rückfluß ist die Reaktion beendet. Man saugt von dem abgeschiedenen Hydrazinsalz ab und oxydiert die klare Ätherlösung mit der erforderlichen Menge von Bromwasser. Der Azokörper wird so in einer Ausbeute von 70% erhalten; er ist nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Gasolin rein. Intensiv gelbe Krystalle vom Zers.-Pkt. 116°.

0.1987 g Sbst.: 12.0 ccm N (17°, 725 mm).

C₂₈H₂₅N₂Cl. Ber. N 6.59. Gef. N 6.62.

Bei der Zersetzung dieser Azoverbindung wurde lediglich das Auftreten des Radikals Tri-*p*-tolyl-methyl festgestellt, eine eingehendere Untersuchung hat sie bisher nicht gefunden.

{*p*-Nitro-phenylazo]-triphenyl-methan. (H. Seefried.)

Hydrazo- und Azoverbindung sind schon von Gomberg und Campbell (l. c.) dargestellt. Bei der Reaktion zwischen Tri-phenyl-chlor-methan und *p*-Nitrophenyl-hydrazin ist die geringe Löslichkeit der Base in Benzol störend. Man löst in siedendem Benzol, braucht aber auch so eine recht große Menge Lösungsmittel. Man wird vielleicht zweckmäßiger in Pyridin + Äther arbeiten.

Der nitrierte Azokörper ist der beständigste von allen, mit denen wir gearbeitet haben. Er läßt sich aus dem Ligroin, das wir benutzen, ausgezeichnet umkristallisieren. Wir mußten deshalb für die Spaltung Xylol verwenden, worin sie bei einer Temperatur gegen 90° glatt verläuft. Es wurden 0.7 g zersetzt. Das Radikal trat ebenso in Erscheinung, wie bei den andern Versuchen. Neben ihm war hier Nitro-benzol zu erwarten, das wir dadurch nachwiesen, daß wir es vereint mit dem Lösungsmittel mit Dampf abbliesen und im Destillat, wie beschrieben, mit Zinn und Salzsäure zu Anilin reduzierten. Die Base wurde aus ihrer ätherischen Lösung mit ätherischer Salzsäure ausgefällt. Es wurden 0.014 g Anilin-Chlorhydrat erhalten. Schmp. gegen 190°. Chlor-kalk-Probe und Kupplungsreaktion positiv. Damit ist auch für das dritte der zu erwartenden Radikale, für Nitro-phenyl, bewiesen, daß es sich bei der Reaktion in seine Wasserstoff-Verbindung verwandelt.

Phenylazo-tri-*p*-anisyl-methan. (G. Basel.)

Die Hydrazoverbindung wird durch Umsetzung von Tri-*p*-anisyl-chlor-methan (3.6 g) mit Phenyl-hydrazin (2.2 g) in Benzol-Äther-Lösung dargestellt. Sie krystallisiert aus dem im Vakuum eingeengten Filtrat vom salzauren Phenyl-hydrazin nach Zugabe von Äther aus. Farblose Prismen vom Schmp. 154° (unter Rotfärbung).

0.1006 g Sbst.: 0.2797 g CO₂, 0.0631 g H₂O.
 $C_{28}H_{28}O_3N_2$. Ber. C 78.30, H 6.40.
 Gef. » 75.83, » 6.61.

Die Dehydrierung kann hier wegen der Empfindlichkeit der Trianisyl-methyl-Gruppe gegen Säuren nicht mit Broniwasser ausgeführt werden. Man verwendet trockenes Silberoxyd, mit dem man die Benzollösung etwa 10 Min. schüttelt. Eindampfen des klaren Filtrats unter Unterdruck, Krystallisation des Azokörpers aus Benzol-Alkohol. Große, gelbe Prismen. Schmp. 106° unter Zersetzung.

0.2159 g Sbst.: 0.6058 g CO₂, 0.1102 g H₂O.
 $C_{28}H_{26}O_3N_2$. Ber. C 76.71, H 5.92.
 Gef. » 76.53, » 5.70.

Auch bei dieser Azoverbindung wurde vorläufig lediglich das Auftreten des Radikals Tri-*p*-anisyl-methyl bei der Spaltung in Ligroin-Lösung festgestellt.

II. Die Azokörper der Triphenyl-methan-Farbstoffe.

1. Die Gruppe des Malachitgrüns.

Phenylazo-bis-*p*-dimethylamino-triphenyl-methan. (E. Popper.)

Die Darstellung der Hydrazoverbindung erfolgte nach der Angabe von H. Weil, indem 6 g Carbinol in gesättigt alkoholischer Lösung (ca. 200 ccm) mit 4 g Phenyl-hydrazin 30 Min. am Rückflußkühler gekocht wurden. Das schon in der Hitze sich ausscheidende Reaktionsprodukt wird nach mehrstündigem Stehen in der Kälte abgesaugt und aus wenig Chloroform unter Zusatz von absolutem Alkohol umkrystallisiert. Farblose Krystalle vom Schmp. 170° (unter Zersetzung).

0.1734 g Sbst.: 0.4947 g CO₂, 0.1177 g H₂O.
 $C_{29}H_{33}N_4$. Ber. C 79.81, H 7.33.
 Gef. » 79.62, » 7.59.

Die Substanz ist, wie alle in diesem Abschnitt behandelten Verbindungen sehr empfindlich gegen Säuren. Sie wurden, gegen Licht geschützt, in einem mit festem Ätzkali beschickten Exsiccator getrocknet und aufbewahrt.

2 g des Körpers werden zur Dehydrierung in der nötigen Menge über Natrium aufbewahrten Benzols gelöst und unter Eiskühlung 15—20 Min. mit 2 g Silberoxyd, das vorher scharf getrocknet ist, geschüttelt. Die goldgelbe Lösung wird abfiltriert, der Silberniederschlag mit Äther nachgewaschen, die vereinigten Filtrate dampft man im Vakuum ein und übergießt dann den harzigen Rückstand mit wenig Äther, wodurch er sehr rasch krystallinisch wird. Die weitere Reinigung führt man derart aus, daß man das Produkt in möglichst wenig warmem Benzol löst und dieser Lösung sogleich dasselbe Volumen Äther zufügt. Das goldgelbe Krystallpulver, das man so gewinnt, ist rein und schmilzt unter Zersetzung bei 120°. Ausbeute 1.5 g.

0.1992 g Sbst.: 23.5 ccm N (18°, 722 mm).

$C_{29}H_{30}N_4$. Ber. N 12.80. Gef. N 13.10.

Der Azokörper wird in Xylollösung schon bei etwa 70° zersetzt. Die quantitative Stickstoffbestimmung, die im CO₂-Strom ausgeführt wurde, lieferte aus 0.4986 g Substanz 29 ccm N (19°, 719 mm).

Ber. N 6.45. Gef. N 6.31.

Die Spaltung einer größeren Substanzmenge wurde unter Ligroin vorgenommen, unter den gleichen Bedingungen, die früher angegeben sind. Wie dort färbt sich die anfangs gelbe Lösung mit beginnender Stickstoff-Entwicklung zusehends tiefer, bis eine dunkelorange, beinahe granatrote Färbung erreicht ist. Beim Abkühlen geht der Ton auf gelb zurück. Bringt man die Lösung durch langsames Uingießen mit der Luft in Berührung, so sieht man sehr schön, wie die dunkle Lösung von der der Luft zuerst ausgesetzten Oberfläche her in gelben Schlieren aufgehellt wird. Beim Durchschütteln sättigt sich das Radikal mit Sauerstoff, die Lösung wird völlig gelb, und gleichzeitig scheidet sich das Peroxyd in anfangs farblosen Flocken ab, die aber unter Dunkelfärbung rasch verharzen.

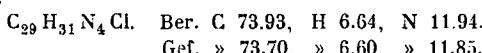
Die mit verd. Salzsäure bis zur Erschöpfung ausgeschüttelte Reaktionslösung lieferte, wie schon oben erwähnt ist, keine nachweisbare Spur von Biphenyl.

[*p*-Chlor-phenylazo]-bis-*p'*-dimethylamino-triphenylmethan. (H. Seefried.)

6 g Carbinol werden mit 4 g *p*-Chlorphenyl-hydrazin in gesättigter alkoholischer Lösung 30 Min. gekocht. Beide Materialien müssen vollkommen rein sein. Der schon aus der heißen Lösung herauskommende Hydrazokörper wird aus Benzol unter Zugabe von Alkohol, in dem er schwer löslich ist, umkrystallisiert.

Ausbeute nahezu quantitativ. Farblose Krystalle vom Schmp. 124.5°.

0.1492 g Sbst.: 0.4031 g CO₂, 0.0880 g H₂O. — 0.1490 g Sbst.: 16.4 ccm N (22°, 742 mm).



Für die Dehydrierung zur Azoverbindung sei auf die Darstellung der chlorfreien Substanz verwiesen. Sie entsteht in fast theoretischer Ausbeute und wird aus Äther-Gasolin umkristallisiert. Feine, goldgelbe Nadelchen vom Zers.-Pkt. 116°.

Die Zersetzung verläuft genau so, wie bei der vorangehenden Azoverbindung; sie setzt bei 75° ein und läßt mit aller Deutlichkeit das freie Radikal auftreten, das auch zum Peroxyd autoxydiert wurde. Als bei einem Versuch die Ligroin-Lösung unter Stickstoff über Nacht stehen gelassen wurde, enthielt sie nichts mehr von dem Triaryl-methyl. Es war vollkommen zersetzt, und die Lösung hatte einen braunroten Ton angenommen. Die Nachforschung nach *p,p'*-Dichlor-biphenyl verlief ebenso ergebnislos, wie in den übrigen Versuchen.

2. Die Gruppe des Krystallvioletts.

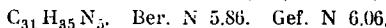
Phenylazo-tris-[*p*-dimethylamino-phenyl]-methan.
(H. Seefried.)

Bei der geringen Löslichkeit des Krystallviolett-Carbinols in Alkohol wurde Phenyl-hydrazin als Lösungsmittel verwendet. 4 g Carbinol werden mit 10 g Phenyl-hydrazin in einem Rundkolben 30 Min. im Ölbad bei 100° erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird in Äther aufgenommen und mit Alkohol versetzt, worauf sich der farblose Körper nach kurzer Zeit abscheidet. Es wird aus Chloroform-Alkohol umkristallisiert und so in verfilzten Nadeln völlig rein gewonnen. Ausbeute 3.5 g. Schmp. 172° (unter Zersetzung).

Analyse (E. Popper): 0.2073 g Sbst.: 0.5905 g CO₂, 0.1388 g H₂O.
C₃₁H₃₇N₅. Ber. C 77.60, H 7.49.
Gef. » 77.79, » 7.49.

Der Azokörper, der sich auch in ausgezeichneter Ausbeute mit Hilfe von Silberoxyd daraus darstellen läßt, schmilzt bei 150° (unter Zersetzung).

Die Zersetzung in Xylolösung erfolgt bei weit tieferer Temperatur. 0.5046 g Sbst. liefern 28.2 ccm Stickstoff (13°, 711 mm).



Die das Radikal enthaltende Lösung der zersetzen Substanz ist im Farbton von einer gleichkonzentrierten aus der Azoverbindung aus Grünbase nicht zu unterscheiden. Die Reaktionen der Farbaufhellung beim Abkühlen und beim Schütteln mit Luft sind die gleichen wie dort. Die Suche nach Biphenyl war ergebnislos.

[*p*-Chlor-phenylazo]-tris-[*p*'-dimethylamino-phenyl]-methan.

3 g Carbinol werden, in 200 ccm Alkohol mit 2 g *p*-Chlor-phenyl-hydrazin 20 Min. am Rückflußkühler gekocht. Die Hydrazoverbindung scheidet sich schon in der Hitze, manchmal erst auf Animpfen, in tafelförmigen Krystallen aus der Lösung aus. Nach dem Erkalten und mehrstündigem Stehenlassen wird abfiltriert und das Reaktionsprodukt aus Benzol-Alkohol umkristallisiert. Ausbeute beinahe quantitativ. Schmp. 178° (unter Zersetzung).

0.1654 g Sbst.: 0.4379 g CO₂, 0.1088 g H₂O. — 0.1818 g Sbst.: 23.4 ccm N (24°, 743 mm).

C₃₁H₃₆N₃Cl. Ber. C 72.41, H 7.06, N 13.63.
Gef. » 72.23, » 7.36, » 13.68.

Der Azokörper, der ganz analog den übrigen Verbindungen gleicher Art aus dieser Klasse dargestellt wird, krystallisiert in schönen goldgelben Prismen vom Zers.-Pkt. 142°.

wiesen, das sich beim Schütteln der Lösung mit Luft unter gleichzeitigem Färbrückgang in amorpher Form absetzt. Bei längerem Stehen der zer-

Bei der Spaltung von 2 g Substanz in Ligroin, die bei 100° einsetzt, wurde das auftretende Radikal auch durch Peroxyd-Bildung nachgesetzten Lösung wird das Radikal, wie ein anderer Versuch lehrte, ebenfalls zersetzt.

3. Die Gruppe des *p*-Fuchsins. (H. Seefried.)

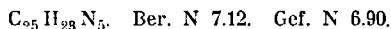
Phenylazo-tris-[*p*-amino-phenyl]-methan.

6 g Pararosanilin werden mit 15 g Phenyl-hydrazin 1½ Stdn. im Ölbad auf 110° erhitzt. Man nimmt nach dem Erkalten mit Äther auf und erhält nach einem Stehen eine reichliche Krystallisation des Reaktionsprodukts, das man unter Zusatz von einigen Tropfen Phenyl-hydrazin in der nötigen Menge siedenden Alkohols unter Kochen am Rückflußkühler löst und so in farblosen Nadeln rein erhält. Der Schmp. liegt bei 200° (unter Zersetzung).

Die Hydrazokörper der Fuchsin-Gruppe sind wegen ihrer geringen Löslichkeit der Überführung in ihre Azo-Derivate sehr schwer zugänglich. In Aceton, in dem sie genügend löslich sind, greift das Silberoxyd sehr schwer an. Wir haben bei der nachher beschriebenen *p*-Chlor-hydrazoverbindung überhaupt keinen Erfolg gehabt, bei der vorliegenden nur in einem Ansatz, bei dem wir aus 4 g 1 g Azokörper gewannen. Dabei wurde mit 2.5 g Silberoxyd in reinem, über Permanganat destilliertem Aceton 1 Stde. unter

Eiskühlung geschüttelt. Die nach dem Verdampfen im Vakuum hinterbliebene orangerote Krystallmasse wurde aus wenig, vorsichtig auf 60° erwärmtem Benzol umkristallisiert. Schöne goldgelbe Nadelchen vom Schmp. 195° (unter Zersetzung).

Der Azokörper wird erst in hochsiedendem Ligroin bei etwa 135° zersetzt. Aus 0.5196 g wurden 33 ccm Stickstoff aufgefangen (16°, 723 mm).



Über das Radikal konnte nichts Sichereres festgestellt werden, da es bei der hohen Zersetzungstemperatur offenbar zerstört wurde. Die dunkelbraune Lösung, die wir erhielten, gab jedenfalls keine der charakteristischen Radikal-Reaktionen.

[*p*-Chlorphenyl-hydrazo]-tris [*p*-amino-phenyl]-methan.

3 g Pararosanilin werden mit 6 g *p*-Chlorphenyl-hydrazin im Ölbad bei anfangs 100°, steigend bis 140°, 1 Stde. verschmolzen. Nach dem Erkalten wird die zähe Schmelze mit Äther überschichtet, was das baldige Einsetzen einer Krystallisation zur Folge hat. Das völlig durchkrystallisierte Reaktionsprodukt wird aus siedendem Alkohol umkristallisiert. Farblose Blättchen vom Schmp. 204° (unter Zersetzung). Ausbeute 1.5 g.

0.1882 g Subst.: 28 ccm N (19.5°, 742 mm)
 $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_5\text{Cl} \quad \text{Ber. N } 16.29. \quad \text{Gef. N } 16.32.$

Auch diese Hydrazoverbindung ist schwierig dehydrierbar, was sich schon darin äußert, daß sie ammoniakalische Silberlösung in der Kälte gar nicht, beim Erwärmen nur langsam reduziert, während die übrigen Hydrazokörper, die hier untersucht sind, fast augenblicklich eine Schwärzung hervorrufen, wenn man ihre Lösung in Äther oder Benzol mit ammoniakalischer Silberlösung schüttelt. In Aceton-Lösung ließ sich keine Einwirkung von Silberoxyd erzielen, dagegen wird dessen Wirksamkeit durch Pyridin verstärkt, in dem die Hydrazoverbindung auch leicht löslich ist. Da die hohe Zersetzungstemperatur, die auch bei diesem Azokörper zu erwarten stand, wenig Aussicht auf den Nachweis des Radikals eröffnete, sind weitere Versuche zu seiner Gewinnung unterblieben.