

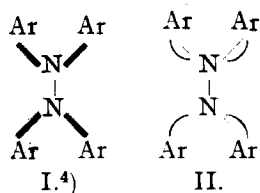
**222. Ernst Weitz und Heinz Werner Schwechten:**  
**Über den Ammonium-Charakter der Tetraaryl-hydrazine.**  
 (IX. Mitteilung<sup>1)</sup> über freie Ammonium-Radikale.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 7. April 1927.)

Die Tetraaryl-hydrazine sind nach den Untersuchungen von Wieland<sup>2)</sup> ausgezeichnet durch ihre Fähigkeit zur Dissoziation in die Diarylstickstoff-Radikale. Die darin zum Ausdruck kommende geringe Festigkeit der N-N-Bindung in den Tetraaryl-hydrazinen hängt damit zusammen, daß an den beiden N-Atomen anomal viel Affinität für die Bindung der je 2 (ungesättigten) Aryle beansprucht wird und dann für die dritte Valenz nur mehr wenig Affinität übrig bleibt (Formel I). Die Verhältnisse liegen hier also ähnlich wie bei den Hexaaryl-äthanen.

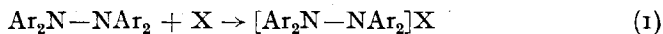
Dieser Analogie steht aber auch ein Unterschied gegenüber. In den Hexaaryl-äthanen haben die Äthan-C-Atome die höchste, ihnen mögliche Wertigkeit (nämlich vier) und können auf eine übermäßige Beanspruchung einzelner Valenzen eben nur durch eine Schwächung der übrigen reagieren. Bei den Tetraaryl-hydrazinen hingegen gibt es noch einen Ausweg. Die formal dreiwertigen N-Atome haben ja noch nicht die höchst mögliche Wertigkeit<sup>3)</sup>; sie verfügen daher noch über Affinitäts-Reserven und können sich



durch deren Ausnutzung einigermaßen vor der Übersanspruchung ihrer Valenzen schützen. Oder anders ausgedrückt: Die Partial-Affinitäten, die an den Arylresten (wie an jeder Gruppe mit mehrfach gebundenen Atomen) auftreten, können sich mit den freien Affinitäten absättigen, die an dem gleichfalls ungesättigten (weil nur dreiwertigen) N-Atom angenommen werden müssen (Formel II). Der End-

effekt ist dann der, daß die N-Atome — genau wie in den Tri- und Diaryl-aminen<sup>5)</sup> — mehr als drei-, d. h. gleichsam vierwertig werden, und daß das formale Amin bzw. Hydrazin ein Ammonium-Radikal wird.

Der Nachweis, daß die Tetraaryl-hydrazine sich wie Ammonium-Radikale verhalten, läßt sich ebenso erbringen wie bei den Triarylaminen, nämlich durch die Feststellung, daß die Salz-Bildung bei ihnen nicht unter Addition eines Säure-Moleküls, sondern eines Säure-Radikals erfolgt:



<sup>1)</sup> VIII. Mitt.: B. **60**, 545 [1927].

<sup>2)</sup> vergl. Wieland, Die Hydrazine [1913], S. 71ff.

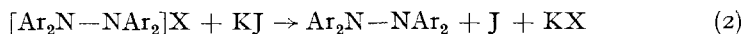
<sup>3)</sup> Wertigkeit als Binefähigkeit, nicht als Oxydationsstufe verstanden. Zwischen diesen beiden Begriffen wird leider heutzutage noch viel zu wenig unterschieden, und zwar ist daran hauptsächlich das elektrochemisch so indifferente Verhalten des Kohlenstoffs schuld. Die Oxydationsstufe des Stickstoffs ist in den Aminen und in den Ammoniumsalzen dieselbe, nämlich —3 (Reduktionsstufe +3).

<sup>4)</sup> In dieser Formel soll durch die Stärke der Bindestriche die Quantität der für die einzelnen Bindungen beanspruchten Affinität unterschieden werden.

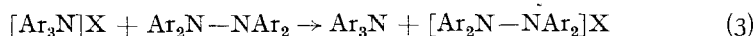
<sup>5)</sup> Weitz und Schwechten, B. **59**, 2307 [1926], **60**, 545 [1927].

Als geeignetes Säureradikal X für die Herstellung eines beständigen Tetraaryl-hydrazinium-Salzes hat sich wieder das Chlortetroxyd<sup>6)</sup> bewährt und als Hydrazin die Tetra-*p*-tolyl-Verbindung, während das Tetraphenyl-hydrazin genau wie das Triphenylamin, wahrscheinlich wegen seiner leicht eliminierbaren *para*-ständigen H-Atome, keine klaren Resultate gab (vergl. Versuchsteil).

Das Tetra-*p*-tolyl-hydrazinium-perchlorat,  $[(C_7H_7)_2N-N(C_7H_7)_2]ClO_4$ , ist ein schwarzviolett, krystallines Pulver, das sich mit dunkel-violetter Farbe in organischen Medien (und unter gewissen Bedingungen in Wasser) löst, und ziemlich zersetzlich ist. Es macht aus Jodkalium Jod frei<sup>7)</sup>, und zwar in neutraler Lösung 1 Atom unter Rückbildung des Hydrazins:

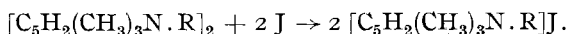


auch sonst wird es, selbst durch milde Reduktionsmittel, z. B. Eisen(II)-salze, leicht reduziert, wirkt demnach ausgesprochen oxydierend. Das Tetra-*p*-tolyl-hydrazin(ium), das ja in festem Zustande und in Lösung luft-beständig ist, erscheint danach als relativ edles Ammonium-Radikal; immerhin ist es unedler als das Tritolylamin(ium), denn es verdrängt letzteres aus seinen Salzen, d. h. beim Zusammengeben von freiem Tetratolyl-hydrazin mit der blauen Lösung des Tritolyl-aminium-perchlorats in Chloroform tritt sofort die violette Farbe des Hydrazinium-salzes auf:

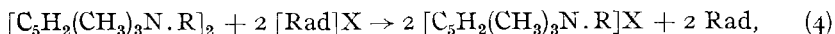


Die Zusammensetzung des Hydrazinium-perchlorats ist durch die Chlor-Bestimmung und besonders durch die Ergebnisse der oxydimetrischen Titrationen einwandfrei festgelegt. Bei Abwesenheit von Mineralsäuren verbraucht 1 Mol. des Salzes 1 Äq. Reduktionsmittel und liefert Tetra-*p*-tolyl-hydrazin zurück (vergl. o. die Einwirkung von JK); über das abweichende Verhalten gegen Reduktionsmittel in mineralsaurer Lösung vergl. w. u.

Als völlig neutrale und auch im Laufe der Umsetzung neutral bleibende Reduktionsmittel für Titrationen in organischen Medien haben sich die dimeren *N*-Alkyl-kollidinium-Radikale bewährt, die ja nach den Untersuchungen von Weitz und König<sup>8)</sup> durch 2 Atome Jod (d. h. 2 Äq. Oxydationsmittel) ziemlich glatt in 2 Mol. quatern. Kollidinium-salz übergeführt werden:



Ihre Brauchbarkeit für den vorliegenden Zweck haben wir geprüft am Tritolylaminium-perchlorat: auf 2 Mol. dieses Salzes wird zur Entfärbung (z. B. in Chloroform-Lösung) gerade 1 Mol. Bis-Kollidinium-Radikal verbraucht. Denselben Oxydationswert fanden wir beim Tetratolyl-hydrazinium-perchlorat. Die Umsetzung verläuft also beidemale nach der Gleichung:



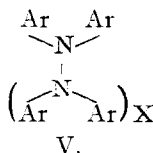
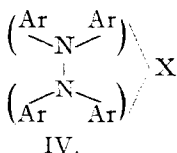
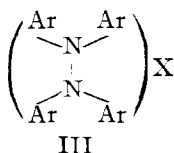
wo Rad entweder  $Ar_3N$  oder  $Ar_2N.NAr_2$  bedeuten kann.

<sup>6)</sup> Gomberg, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 398; C. **1923**, III 895.

<sup>7)</sup> d. h. das Hydraziniumjodid ist nicht existenzfähig (ähnlich wie Kupfer(II)- oder Eisen(III)-jodid).

<sup>8)</sup> B. **55**, 2872, 2885 [1922].

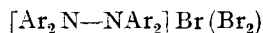
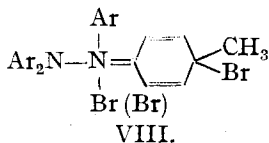
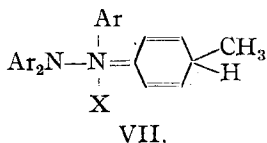
Das Tetratolyl-hydrazin bildet auch mit überschüssigem Chlortetroxyd das Mono-perchlorat, reagiert danach nur als einwertiges<sup>9)</sup> Radikal. Die Konstitution des Perchlorats drücken wir vorerst durch die Formel III aus und lassen die Frage, ob der Säure-Rest zu beiden<sup>10)</sup> Mol.-Hälften (IV) oder nur zu der einen (V) gehört, offen:



Formal kann man die Hydrazinium-salze als „quaternäre“ Salze der von St. Goldschmidt<sup>11)</sup> entdeckten Triaryl-hydrazyle (VI) auffassen, was am deutlichsten durch das Symbol V zum Ausdruck kommt; zwischen diesen Verbindungs-Typen bestehen also die gleichen — vorerst rein äußerlichen — Beziehungen wie zwischen den Triaryl-aminium-salzen und den Diaryl-stickstoff-Radikalen.

Die Lösungen des Hydrazinium-perchlorats zeigen ein Bandenspektrum, das Salz ist eben, seiner Zusammensetzung nach, ein Radikal; umgekehrt hat das zugehörige einwertige Ammonium-Radikal, das Tetraaryl-hydrazin, die Zusammensetzung einer gesättigten Verbindung.

Beim Tritolylamin hatten wir hervorgehoben, daß es, als edles Radikal, mit (nicht oxydierenden) Säuren allein nicht unter Bildung von Aminium-salz reagiert, daß es also — ebenso wie ein relativ edles Metall — nicht imstande ist, den Wasserstoff aus der Säure zu verdrängen. Anders das Tetratolyl-hydrazin: Schon vor Jahren hat Wieland<sup>12)</sup> im Laufe seiner ausgedehnten Untersuchungen über die Tetraaryl-hydrazine gefunden, daß bei der Einwirkung von (nicht oxydierenden) Säuren auf Tetratolyl-hydrazin tief violette Färbungen auftreten; es gelang damals, mit ätherischer Salzsäure (desgl. mit Schwefelsäure) ein dunkelviolett, kristallinisches, sehr unbeständiges Salz zu erhalten, das bei der Zersetzung mit Alkali außer dem Hydrazin auch Ditolylamin lieferte und das Wieland deswegen — zu einer Zeit, da der Ammonium-Charakter eines Amins oder Hydrazins noch nicht diskutierbar erschien — als Hydrochlorid des Tetratolyl-hydrazins, vermischt mit (durch Zersetzung nebenbei entstandenem) Ditolyl-ammoniumchlorid auffaßte; die Farbe des Hydrazin-salzes wurde durch eine chinolide Formel VII erklärt.

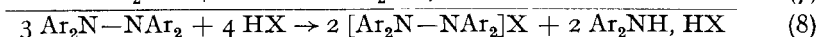
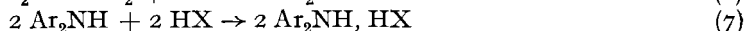
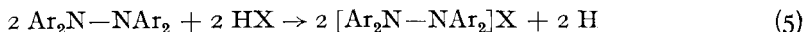


<sup>9)</sup> Auch das unsubstituierte Hydrazin  $\text{H}_2\text{N}.\text{NH}_2$  bildet ja mit Vorliebe nicht Di-, sondern Mono-ammonium-salze; das Diammoniumsulfat kann als Mono-ammonium-bisulfat aufgefaßt werden.

<sup>10)</sup> Wenn die Struktur der Formel IV entspräche, so könnte man sich das Zustandekommen der „brücken-artigen“ Bindung des Anions in ähnlicher Weise vorstellen wie bei den Dipyridonium-subhalogeniden und den merichinoiden Salzen überhaupt; vergl. Weitz und Fischer, B. **59**, 435 [1926]. <sup>11)</sup> B. **53**, 44 [1920].

<sup>12)</sup> B. **40**, 4263 [1907].

In derselben Arbeit beschreibt Wieland ein durch Addition von 3 Atomen Brom entstandenes Tribromid des Tetratolyl-hydrazins, das ebenfalls violett gefärbt ist und durch ein analoges chinolides Symbol (VIII) ausgedrückt wird; es darf jetzt wohl einfach als Hydrazinium-perbromid (IX) aufgefaßt werden. Aber auch die durch Mineralsäuren entstehenden violetten Produkte sind unserem Hydrazinium-perchlorat im Aussehen und Verhalten sehr ähnlich, insbesondere stimmen die Absorptionsspektren der beiden Substanzen überein. Die nähere Untersuchung hat denn auch ergeben, daß diese „Säure-Produkte“ wirklich Hydrazinium-salz enthalten, daß bei der Einwirkung der Säure also nicht, wie bei einem gewöhnlichen Hydrazin, das ganze Säure-Molekül, sondern nur der Säure-Rest addiert wird. Das Tetratolyl-hydrazin verhält sich demnach auch Säuren, nicht nur Säure-Resten, gegenüber wie ein „metall-ähnliches“ Ammonium-Radikal. Der aus der Säure verdrängte Wasserstoff tritt aber nicht frei auf, sondern wird dazu verwandt, ein anderes Molekül des Hydrazins zu reduzieren zum Ditolylamin, das sich dann als Hydrochlorid, wie schon Wieland gefunden hat, dem violetten Salz beimischt. Der Reaktionsverlauf läßt sich also durch folgende Gleichungen ausdrücken:



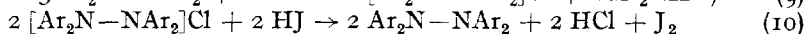
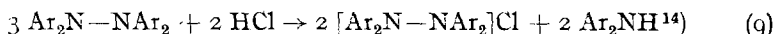
d. h. aus 3 Mol. Tetraaryl-hydrazin entstehen 2 Mol. Hydrazinium-salz und 2 Mol. Diaryl-ammonium-salz.

Auf diese Bruttozusammensetzung (3 Mol. Hydrazin + 4 Mol. Säure) stimmen auch die von Wieland (l. c. 4272) angeführten Analysen sehr gut<sup>13)</sup>. Der chemische Nachweis des Hydrazinium-salzes in den „Säure-Produkten“ gründet sich darauf, daß sie, auch nach vollständiger Neutralisation der Mineralsäure durch Natriumacetat, auf Jodkalium augenblicklich oxydierend wirken, während das freie Hydrazin unter den gleichen Bedingungen, d. h. in Eisessig-Lösung ohne Mineralsäuren (näheres im Versuchsteil), dies Oxydationsvermögen nicht besitzt. Bei einem quantitativen Versuch fanden wir, daß das aus 3 Mol. Hydrazin entstandene Säure-Produkt 1.6 Atome Jod frei macht, während die nach Gl. (8) erwarteten 2 Mol. Hydrazinium-salz 2 Atome Jod (nach Gl. 2) hätten ergeben müssen. Über die — nicht exakt durchführbare — Bestimmung des Verhältnisses von Tetratolyl-hydrazin und Ditolylamin im Säure-Produkt (nach der Reduktion und Alkali-Zersetzung) vergl. den Versuchsteil.

Unterläßt man bei der Feststellung des Oxydationswertes die Neutralisation der Mineralsäure, so setzt sich das aus dem Hydrazinium-salz durch Reduktion zurückgebildete Hydrazin mit der noch vorhandenen Säure — und zwar wirkt schon die in dem Ditolylamin-Hydrochlorid enthaltene, leicht abdissoziierende Salzsäure (!) — von neuem um zu Hydrazinium-salz und Diarylamin(-Hydrochlorid). Ersteres reagiert dann mit dem Jodkalium wieder unter Abscheidung von Jod und Rückbildung von Hydrazin, und wenn genügend Mineralsäure vorhanden ist, geht diese „oszillierende“ Um-

<sup>13)</sup> Ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2$ , HCl 8.5 % HCl; ber. für  $3 \text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2$ , 4 HCl 11.0, gef. 11.2 % HCl; ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  20.0 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; ber. für  $3 \text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2$ , 4  $\text{H}_2\text{SO}_4$  25.0, gef. 25.3 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

setzung (Gl. 9 u. 10) so lange fort, bis sämtliches Hydrazin in Amin übergeführt ist:



In Summa (Gl. 11) kommt es also darauf hinaus, daß das Tetraarylhydrazin in mineralsaurer Lösung durch den Jodwasserstoff zu Diarylamin reduziert wird unter Freimachen von 2 Atomen Jod. 1 Mol. Hydrazinium-salz muß natürlich unter den gleichen Bedingungen dann 3 Atome Jod geben.

Ganz analog verläuft die Einwirkung anderer Reduktionsmittel auf das Hydrazin bei Gegenwart von Mineralsäuren: titriert man die violetten Lösungen z. B. mit Zinnchlorür<sup>15)</sup>, so bleibt die Farbe so lange bestehen, bis auf 1 Mol. (ursprünglich angewandtes) freies Hydrazin 2 Äq., auf 1 Mol. Hydrazinium-salz 3 Äq. des Agens verbraucht sind und alles Hydrazin zu Ditolyllamin (2 Mol.) reduziert ist. Der „oszillierende“ Verlauf der Reaktion ist hier ganz offensichtlich: Da nämlich das Hydrazinium-salz stärker oxydierend wirkt, also leichter reduzierbar ist als das freie Hydrazin, muß, solange die Lösung noch violettes Hydrazinium-salz enthält, d. h. im ganzen Verlauf der Titration<sup>16)</sup>, das Reduktionsmittel ausschließlich für die Rückverwandlung des Hydrazinium-salzes in freies Hydrazin verbraucht werden. Wenn daher, sobald die violette Farbe verschwunden ist, auch alles Hydrazin zu Ditolyllamin reduziert ist, so muß das Hydrazin diese weitere Reduktion selber besorgt haben, und zwar durch die „Säure-Reaktion“ (Gl. 8 od. 9), bei der zum Teil wieder Hydrazinium-salz zurückgebildet wird. Aus diesem Grunde läßt sich das Hydrazin bei Gegenwart von Mineralsäure auch durch ganz schwache Reduktionsmittel, die in neutraler Lösung unwirksam sind, zum Amin reduzieren (z. B. durch Schwefelwasserstoff oder Ferrosalze).

Wie oben erwähnt, bildet Eisessig, im Gegensatz zu den Mineralsäuren, mit Tetratolylhydrazin in der Kälte kaum bzw. nur sehr langsam<sup>17)</sup> Hydrazinium-salz; die Violettanfärbung (Bildung von Hydrazinium-acetat) tritt hingegen sofort und in voller Stärke auf, wenn man die Eisessig-Lösung mit einem Oxydationsmittel, z. B. Blei-dioxyd oder -tetraacetat, versetzt. Auch zusammen mit Pikrinsäure in Benzol- oder Chloroform-Lösung gibt das Hydrazin erst auf Zusatz von Bleidioxyd o. dergl. eine Fällung bzw. Färbung des (bisher nicht isolierbaren) Hydrazinium-pikrats.

<sup>14)</sup> Der Einfachheit halber ist in dieser Gleichung, die sonst mit Gl. (8) identisch wäre, und in Gl. (11) die Salz-Bildung des Diarylamins vernachlässigt.

<sup>15)</sup> Auch Wieland, B. **40**, 4265 [1907], hat schon die violetten salzsauren Lösungen durch Zinnchlorür zu Ditolyllamin reduziert.

<sup>16)</sup> Würde man umgekehrt das Hydrazin zu einer Lösung von überschüssigem Zinnchlorür geben, so wäre wohl eine unmittelbare Reduktion zum Diarylamin durch das Zinnchlorür, in Konkurrenz mit der Säure-Reaktion, möglich.

<sup>17)</sup> Beim Erwärmen tritt die Färbung schnell ein; andererseits erfordert bei starker Kühlung auch das Zustandekommen der Violettanfärbung mit Mineralsäuren eine kurze Weile. Es liegt hier also kein grundsätzlicher Unterschied zwischen Mineralsäure und Essigsäure vor, sondern nur eine Verschiedenheit der Reaktions-Geschwindigkeiten.

Die beiden letztgenannten Bildungsweisen, ebenso wie die des Perchlorats mittels Chlortetroxyds, zeigen deutlich, daß die violetten Salze Oxydations- (und nicht Säure-anlagerungs-)produkte des Hydrazins sind, und erinnern ganz an die Methoden, wie man Salze von edlen Metallen darstellt. Auch die Unbeständigkeit des Jodids und überhaupt das Oxydationsvermögen der Hydrazinium-salze hatten ja das Hydrazin als relativ edles Radikal gekennzeichnet. Dem scheint andererseits die Tatsache zu widersprechen, daß die Salzbildung, ganz wie bei einem unedlen Metall, auch bei bloßer Einwirkung von (nicht oxydierenden) Mineralsäuren auf das Radikal eintritt. Zur richtigen Beurteilung dieses Vorganges muß man offenbar in Betracht ziehen, daß der hierbei aus der Säure „verdrängte“ Wasserstoff gar nicht frei auftritt, sondern einen andern Teil des Hydrazins in Diarylamin überführt; dieser, der Reduktion anheimfallende, Teil des Tetraaryl-hydrazins ist also das Oxydationsmittel und spielt bei der Salz-Bildung mit Mineralsäuren dieselbe Rolle, wie das Bleidioxyd bzw. das -tetraacetat oben bei der Entstehung des Acetats oder Pikrats.

Die ganze Reaktionsweise des Tetraaryl-hydrazins wird verständlicher, wenn man sich vergegenwärtigt, daß es gleichsam ein doppeltes Gesicht hat: das intakte Hydrazin ist ein Ammonium-, ein Kation-Radikal und als solches fähig oder bestrebt, durch Oxydation, d. h. unter Addition von Anion-Radikalen, ein Salz zu bilden. Nach der Spaltung hingegen, als Diarylstickstoff-Radikal, hat es elektrochemisch gerade den entgegengesetzten Charakter, es ist ein Anion-Radikal (der einfachste Vertreter dieser Klasse wäre ein Halogenatom), mit der Tendenz, durch Reduktion, d. h. unter Aufnahme eines Kation-Radikals (Wasserstoff- oder Metall-Atoms) eine Säure oder ein Salz, bzw. im vorliegenden Falle eine säure- oder salz-ähnliche Verbindung (Diarylamin bzw. Metall-diarylamid), zu bilden. Am deutlichsten zeigt sich dieser Anion-Charakter der Diarylstickstoff-Radikale im Di-*p*-tolyl-amino-tetramethylammonium,  $(\text{CH}_3)_4\text{N}-\text{N}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ , von W. Schlenk und J. Holtz<sup>18)</sup>, das in Pyridin-Lösung den elektrischen Strom ganz wie ein Salz leitet und durch Wasser in Ditolylamin und Tetramethyl-ammoniumhydroxyd gespalten wird, also den Diarylamin-Rest als anionischen Teil enthält. Man kann daher die Tetraaryl-hydrazine geradezu als amphotere Radikale bezeichnen, mit der Einschränkung, daß der Anion-Radikal-Charakter nur potentieller Natur ist, d. h. nur dem dissoziierten<sup>19)</sup> Molekül zukommt<sup>20)</sup>.

Lassen wir z. B. auf Bromwasserstoffsäure ein passend gewähltes Kation- bzw. Anion-Radikal, etwa elementares Zink bzw. Chlor, einwirken, so verbindet sich das Zink mit dem Brom bzw. das Chlor mit dem Wasserstoff der Säure, weil der edlere Wasserstoff sich durch das Zink, und das schwächer elektro-affine, „anionisch edlere“ Brom sich durch das Chlor verdrängen

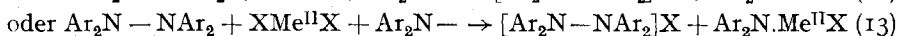
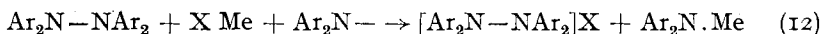
<sup>18)</sup> B. 50, 276 [1917].

<sup>19)</sup> Dasselbe ist ja auch bei den Halogenen der Fall, die in ausgesprochenem Maße als Anion-Radikale reagieren und unter gewöhnlichen Bedingungen nur dimer existieren.

<sup>20)</sup> Die Triaryl-methyle, die nicht nur Säurereste, sondern auch Alkalimetalle addieren können, sind ebenfalls — und zwar im gleichen Molekularzustand — amphotere Radikale, vergl. Hantzsch, B. 54, 2613 [1921]; Ziegler, Ztschr. angew. Chem. 39, 1182 [1926]. Allerdings ist hier sowohl der Kation-, wie besonders der Anion-Charakter schwächer ausgeprägt als beim Tetraaryl-hydrazin bzw. Diarylstickstoff.

läßt. Bringen wir andererseits das Tetraaryl-hydrazin mit einer Säure zusammen, so sucht es auch, 1. als Kation-Radikal sich mit dem Säure-Rest zu Hydrazinium-salz, und 2. in dissoziierter Form, als Anion-Radikal, sich mit dem Wasserstoff der Säure zu Diarylamin zu vereinigen. Jede einzelne von diesen beiden Reaktionen erscheint (wenigstens im allgemeinen) unmöglich, weil der Wasserstoff unedler als das Hydrazinium-Radikal und das Radikal der Mineralsäure, von besonderen Fällen<sup>21)</sup> abgesehen, stärker elektroaffin, „anionisch unedler“ als das Diarylstickstoff-Radikal ist; ein gleichzeitiger Verlauf der beiden Umsetzungen ist jedoch möglich, weil dann die eine die andere unterstützt und weder der Wasserstoff noch das Anion der Säure in Freiheit gesetzt werden muß. Ob dabei, insbesondere für das H-Atom, die Bindung vor und nach der Reaktion (d. h. in der Säure und im Diarylamin) energetisch ganz gleichwertig ist, erscheint zweifelhaft; ein evtl. Defizit auf seiten der Säure wird jedoch dadurch ausgeglichen werden können, daß für den organischen Teil, Tetraaryl-hydrazin und Diarylstickstoff, die Umsetzung jedenfalls im ganzen exotherm verläuft.

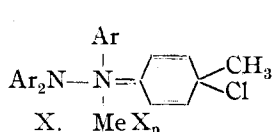
Bei der Salz-Bildung eines Anion- bzw. Kation-Radikals „durch Verdrängung“ ist es nun ganz gleichgültig, ob der zu zersetzende Elektrolyt eine Säure oder ein Salz ist, sofern nur die beiden zur Einwirkung kommenden Radikale unedler sind als das Kation- bzw. Anion-Radikal des Elektrolyten (im obigen Beispiel, HBr mit Zn bzw. Cl<sub>2</sub>, ließe sich also HBr etwa durch CuBr<sub>2</sub> ersetzen). Es erscheint daher möglich (und darin liegt der Nutzen dieser ganzen Betrachtungsweise), daß unter geeigneten Bedingungen das Tetraaryl-hydrazin sich, ebenso wie mit den Mineralsäuren, auch mit Salzen umsetzt unter Bildung der violetten Hydrazinium-salze; statt des freien Diarylamins würde sich dann außerdem ein Metall-diarylamin bilden oder, wenn das betreffende Metall mehrwertig ist, evtl. auch ein gemischtes Diarylamido-metallsalz (etwa vergleichbar mit dem unschmelzbaren Präzipitat, Cl.Hg.NH<sub>2</sub>):



Ob diese Reaktionen sich wirklich abspielen<sup>22)</sup>, wird von den näheren energetischen Umständen abhängen, besonders davon, ob die Absättigung der Affinität des Metalls in der Diarylamin-Verbindung nicht allzusehr hinter der in den (anorganischen) Salzen zurückbleibt. Bei Gegenwart von Wasser wird übrigens das Metallamid im allgemeinen hydrolysiert werden zu Diarylamin und Metallhydroxyd, und dann käme im Endeffekt die Einwirkung der Metallsalze auf eine solche der betr. (abhydrolysierten) Säuren hinaus.

<sup>21)</sup> Nur das Jod verhält sich gleichsam „anionisch edler“ als das Diarylstickstoff-Radikal, denn bei der Umsetzung des Hydrazins mit verd. Jodwasserstoffsäure (vergl. Gl. 11) wird das Halogen, das nicht imstande ist, ein beständiges Hydrazinium-salz zu bilden (vergl. Gl. 2), wirklich frei.

<sup>22)</sup> Wir halten es für denkbar, daß auch die Triaryl-methyle infolge ihres amphoteren Radikal-Charakters (vergl. Anm. 20) mit manchen Salzen, z. B. HgCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub> oder MgCl<sub>2</sub>, sich in analoger Weise umsetzen zu Ar<sub>3</sub>C.Cl und Ar<sub>3</sub>C.Me.Cl. Das würde bedeuten, daß die Bildungsreaktionen der Triaryl-methyle, aus Triaryl-chlor-methan + Quecksilber oder Zink oder Triaryl-methyl-magnesiumchlorid, bis zu einem gewissen Grade umkehrbar sind.



Über die Reaktion des Tetratolyl-hydrazins mit Salzen, speziell Halogeniden, liegen schon Beobachtungen vor, und zwar ebenfalls von Wieland<sup>23)</sup>. Er hat gefunden, daß  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , sowie  $\text{SOCl}_2$  mit dem Hydrazin dieselbe Violettfärbung geben wie Mineralsäuren oder Halogene und hat die entstehenden Verbindungen auch in analoger Weise, als chinolide Additionsprodukte (Formel X), gedeutet.

Wenn wir die violetten Säure-Produkte als Hydrazinium-salze ansehen, so müssen auch die „Salz-Produkte“ in gleicher Weise formuliert werden. Dies bietet keinerlei Schwierigkeiten für die Additions-Verbindungen von  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$  (und evtl.  $\text{PCl}_5$ ), das heißt von solchen Halogeniden, die oxydierend wirken; sie lassen sich, wie dies kürzlich für die entsprechenden Additionsprodukte des Tritolylamins<sup>24)</sup> geschehen ist, ohne weiteres als Hydrazinium-salze komplexer Chlorosäuren auffassen, z. B. die Antimonpentachlorid-Verbindung als  $[\text{Ar}_2\text{N}-\text{NAr}_2] \cdot (\text{SbCl}_5)'$ , das heißt als Salz der Säure  $\text{HSbCl}_5 = \text{SbCl}_4, \text{HCl}$ , mit vierwertigem Antimon usw.<sup>25)</sup>.

Beim Aluminiumchlorid und Zinkchlorid hingegen, wo nur eine Oxydationsstufe des Metalls existiert, ist eine solche Formulierung nicht möglich. Wenn man daher nicht annehmen will, daß, trotz der getroffenen Vorsichtsmaßregeln, ein gewisser (entweder von vornherein vorhandener oder durch unvermeidliche Feuchtigkeit des Lösungsmittels usw. nachträglich entstandener) Säure-Gehalt der Chloride die Bildung der violetten Hydrazinium-salze veranlaßt hat, so bleibt unseres Erachtens keine andere Formulierungsmöglichkeit als die oben (in Gleichung 12 und 13) angegebene, das heißt Entstehung von Hydrazinium-salz und Metall-diarylamid bzw. Diarylamidometallchlorid (z. B.  $\text{Ar}_2\text{N} \cdot \text{Zn} \cdot \text{Cl}$ ). Mit Rücksicht auf die Affinitäts-Absättigung des Metalls in den angewandten Salzen und in den Diarylamiden (vergl. oben) halten wir es für wesentlich, daß gerade die beiden Chloride  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{ZnCl}_2$  (die in wasser-freiem Zustande noch keine echten Salze, sondern Pseudosalze<sup>26)</sup> sind) einen ausgesprochen ungesättigten<sup>27)</sup> Charakter haben.

Auch beim Quecksilberchlorid, das zwar gleichfalls ein Pseudosalz, aber nicht mit einem Minus, sondern mit einem Plus an Energie<sup>27)</sup> ist, erscheint die Möglichkeit für das Zustandekommen der betrachteten Reaktion (Bildung eines Abkömmlings des unschmelzbaren Präzipitats) günstig wegen der bekannten Vorliebe des Quecksilbers für die Verknüpfung mit Stickstoff.

Bevor aber Endgültiges über diese Reaktion ausgesagt werden soll, müssen die Versuche mit verschiedenen Halogeniden noch weiter ausgebaut werden, zumal die Beobachtungen manchmal widersprechend ausfallen (vergl. Versuchsteil). Daß es sich bei den durch  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{ZnCl}_2$  entstandenen violetten Verbindungen jedenfalls nicht um einfache Additionsprodukte handeln kann, geht daraus einwandfrei hervor, daß sie — auch nach Zusatz von Natriumacetat — aus Jodkalium Jod frei machen.

<sup>23)</sup> B. 40, 4262 [1907].      <sup>24)</sup> Weitz und Schwechten, B. 60, 548 [1927].

<sup>25)</sup> Thionylchlorid gibt, wenn es nicht sorgfältig destilliert ist, auch mit Tritolylamin, das zum Unterschied vom Tetratolyl-hydrazin mit Säuren keine Färbung gibt, die Blaufärbung von Aminium-salz. Es enthält (oder bildet beim Stehen) anscheinend leicht kleine Mengen einer oxydierenden Substanz, vielleicht Chlor (vergl. den Zerfall bei höherer Temperatur in  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ).

<sup>26)</sup> Hantzsch und Carlsohn, Ztschr. anorgan. Chem. 160, 5 [1927].

<sup>27)</sup> Weitz, A. 410, 143, 144 [1915].



### Beschreibung der Versuche.

Tetra-*p*-tolyl-hydrazinium-perchlorat,  $[(C_7H_7)_2N-N(C_7H_7)_2]ClO_4$ .

Zu einer auf  $-10^\circ$  gekühlten Lösung von 1 g Tetra-*p*-tolyl-hydrazin<sup>28)</sup> in ca. 40 ccm Äther gibt man 0.32 g Jod, in wenig Äther, und dann unter starker Kühlung (durch Kälte-Mischung) eine Lösung von 0.5 g Silberperchlorat<sup>29)</sup> in etwa 250 ccm Äther. Das ausgeschiedene dunkle Gemisch von Tetra-*p*-tolyl-hydrazinium-perchlorat und Silberjodid wird abgesaugt und sofort — auf der Glasnutsche — mit trockenem, gekühltem Chloroform ausgezogen; die tiefviolette Lösung scheidet dann auf Zusatz von kaltem Äther das Hydrazinium-salz als dunkel braunviolett Krystallpulver ab. Beim Absaugen des fertigen Produktes ist darauf zu achten, daß sich auf ihm kein Wasser bzw. Eis (infolge der großen Verdunstungs-Kälte des Äthers) kondensiert, da die betreffenden Anteile sonst verschmieren; am besten bringt man die Substanz noch etwas äther-feucht auf Ton. Ausbeute bis 0.9 g = 72% der Theorie.

Bei Versuchen, durch Anwendung von 2 Atomen Jod und 2 Mol. Silberperchlorat auf 1 Mol. Tetratolyl-hydrazin etwa ein Di-perchlorat darzustellen, wurde auch nur das Mono-perchlorat erhalten; das Präparat war jedoch auffallend zersetzlich und verschmierte schon beim Trocknen. Für die Gewinnung eines haltbaren Produktes scheint es sogar vorteilhaft, einen ganz kleinen Überschuß an Hydrazin zu verwenden.

Das trockne Tetra-*p*-tolyl-hydrazinium-perchlorat hält sich nur kurze Zeit ganz unverändert; die bereits nach wenigen Stunden eintretende, äußerlich zunächst nicht bemerkbare, Zersetzung zeigt sich darin, daß bei der Reduktion (s. unten) keine farblosen, sondern durch *meri*-chinoides Tolazonium-salz<sup>30)</sup> (oliv-)grün gefärbte Lösungen entstehen. Es löst sich, mit violetter Farbe, in Chloroform, Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Aceton, nicht hingegen in Äther und Benzol. Von Wasser wird das trockne Salz kaum gelöst, anscheinend weil es schwer benetzt wird. Löst man es zunächst in wenig Methylalkohol und verdünnt dann mit Wasser, so entsteht eine violette Lösung, die sich sehr schnell unter Trübung zersetzt; verdünnt man dagegen mit konz. wäßriger Salzsäure, so bleibt die Lösung klar und behält ihre Farbe einige Zeit unverändert. Die schnelle Zersetzung in der wäßrigen (säure-freien) Lösung hängt also offenbar mit der Hydrolyse zusammen; vergl. die ähnlichen Erscheinungen beim Tritolyl-aminium-perchlorat<sup>31)</sup>. Auch die Lösungen in organischen Medien sind viel zersetzlicher als die feste Substanz; am beständigsten ist die Chloroform-Lösung.

<sup>28)</sup> dargestellt nach Wieland, B. 40, 4270 [1907].

<sup>29)</sup> Die Verwendung von Jod + Silberperchlorat ist bequemer als die einer fertigen Lösung von Chlortetroxyd. Wurden bei obiger Darstellung das Jod und Silberperchlorat in umgekehrter Reihenfolge zugegeben, so lief das entstandene Jodsilber, auch beim späteren Herauslösen des Hydrazinium-salzes durch Chloroform, hartnäckig durch das Filter; das durch Fällen mit Äther isolierte Perchlorat enthielt dann bis zu 10% Jodsilber.

<sup>30)</sup> Diese sog. „Perazonium-salze“ entstehen nach Wieland, B. 41, 3483 [1908], allgemein bei der Einwirkung von Säuren auf Tetraaryl-hydrazine. Bei der Selbstzersetzung des Tetratolyl-hydrazinium-perchlorats wird vermutlich die erste Phase auch die sein, daß der  $ClO_4$ -Rest auf eine der Tolygruppen dehydrierend (oxydierend) wirkt unter Bildung von  $HClO_4$ .

<sup>31)</sup> Weitz und Schwechten, B. 60, 547 [1927].

Die verd. Lösung des Perchlorats zeigt ein schwaches und relativ schmales Absorptionsband im Gebiet des Orange und Gelb und ein breites, stärkeres im kurzwelligen Teil des Grüns und im Blau; stärkere Lösungen lassen nur noch das Violett und das langwellige Rot durchgehen, der rote Teil verschwindet zu allerletzt. Die Maxima der Absorption liegen in der Chloroform-Lösung bei 610—600  $\mu$  und bei 510—500  $\mu$ , in der Eisessig-Lösung erscheint das Spektrum um etwa 5  $\mu$  nach kürzeren Wellenlängen verschoben. Genau das gleiche Spektrum zeigt die violette Lösung, die aus dem Hydrazin in Eisessig mit konz. Salzsäure oder in Chloroform mit wasser-freiem Eisen(III)-chlorid entsteht.

Bei der Perchlorat-Bestimmung nach K. A. Hofmann<sup>32)</sup> gaben 0.3194 g Sbst. 0.0980 g AgCl.

$[\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_4]\text{ClO}_4$ . Ber. Cl 7.2. Gef. Cl 7.6.

### Reduktion (Bestimmung des Oxydations-Wertes) in neutraler Lösung.

1. Durch Jodkalium: Hydrazinium-salz und Jodkalium, beide in Methylalkohol, wurden zusammengegeben, wobei die Farbe sofort von violett nach braungelb umschlug; nach Eingießen in Wasser und Zusatz von Stärke-Lösung wurde das freigemachte Jod dann mit Thio-sulfat titriert.

Auf 0.4060 g Sbst. verbr. 5.6 ccm  $n/_{10}$ -Thio-sulfat, entspr. 0.68 (statt 1.0) Atomen Jod.

Das abgeschiedene Hydrazin war stark durch *meri*-chinoides Tolazonium-salz verunreinigt; anscheinend ist es gegen Wasser + Jod besonders empfindlich.

Ein reineres Hydrazin wird erhalten, wenn man bei der Reduktion des Hydrazinium-salzes durch Jodkalium das freigemachte Jod unmittelbar durch Thio-sulfat bindet. Wir versetzten die methylalkoholische Lösung des Perchlorats mit einer wäßrigen Lösung von Jodkalium + Natrium-thiosulfat, wobei die violette Farbe sofort einer grünlichen (*meri*-chinoides Tolazonium-salz) Platz machte. Das größtenteils in festem Zustand ausgeschiedene, ziemlich dunkel gefärbte, freie Hydrazin nahmen wir in Äther auf und schüttelten die grüne ätherische Lösung mit Alkalilauge durch, wobei sie unter Abscheidung dunkler Flocken hell wurde. Die abgetrennte und getrocknete ätherische Schicht wurde dann abgedunstet, beim quantitativen Versuch zuletzt im Vakuum.

0.4515 g Sbst. gaben so 0.3000 g (= 83.4 % d. Th.) rohes Hydrazin, nach dem Verreiben mit wenig Methanol, Abgießen der (olivgrünen) Lösung und erneutem Trocknen im Vakuum 0.2650 g (= 73.7 % d. Th.) reines Produkt.

2. Auch bei der Reduktion mit Schwefelnatrium wurde nach Abtrennung des entstandenen Schwefels gegen 75 % der theoretischen Menge an reinem, aus Aceton-Lösung durch Methylalkohol gefälltem Hydrazin zurückgewonnen.

3. Reduktion durch Bis-*N*-äthyl-kollidinium: Das in Chloroform gelöste Perchlorat wurde mit einer unmittelbar vor Gebrauch bereiteten  $n/_{10}$ -äquiv., d. i.  $n/_{20}$ -mol., Chloroform-Lösung der frisch dargestellten Bis-Verbindung<sup>33)</sup> bis zum Verschwinden der violetten Farbe titriert.

0.4450 g Sbst. verbr. 8.95 (statt ber. 9.05) ccm = 98.9 % d. Th. — 0.4546 g Sbst. verbr. 8.50 (statt ber. 9.24) ccm = 92.0 % der Theorie.

Bei der ersten Bestimmung war etwas übertitriert, bei der zweiten war die Lösung nach der Titration olivgrün, das heißt das Hydrazinium-salz war

<sup>32)</sup> B. 43, 1081 [1910].

<sup>33)</sup> Durch Reduktion von *N*-Äthyl-kollidiniumjodid mit Natrium-amalgam dargestellt (Dissertat. W. Richter, Halle 1927).

schon etwas zersetzt. Aus der Chloroform-Lösung ließ sich, nachdem das entstandene Kollidinium-salz durch Ausschütteln mit Wasser entfernt war, das Tetratolyl-hydrazin (etwa 75 % d. Th., aber olivgrün gefärbt) isolieren.

Titration von Tritolyl-aminium-perchlorat mit Bis-*N*-äthyl-kollidinium (zur Kontrolle): 0.2736 g Sbst. verbr. 6.8 (statt ber. 7.07) ccm  $n_{10}$ -Lösung, d. i. 96 % d. Th.

Reduktion (Bestimmung des Oxydations-Wertes) bei Gegenwart von Mineralsäure, mit Zinnchlorür in Eisessig-Salzsäure.

0.2620 g Sbst. verbr. bis zum Verschwinden der Violettfärbung 14.5 ccm  $n_{10}$ -SnCl<sub>2</sub> = 90.6 % d. Th. (3 Äq.) und gaben nach dem Alkalisch-machen, Ausäthern und Eindampfen 0.2036 g Ditolylamin = 97.5 % d. Th. (2 Mol.)

0.2763 g Sbst. verbr. 14.9 ccm  $n_{10}$ -SnCl<sub>2</sub> = 88.6 % der Theorie.

Wenn die Präparate nicht ganz frisch waren, ließ sich das Ende der Titration wegen der dann stärker hervortretenden Grünfärbung (durch *meri*-chinoides Tolazonium-salz) schwer erkennen; die Reduktionswerte betrugen in solchen Fällen z. B. 80 % und 82 % der Theorie.

### Beobachtungen

über die Bildung anderer Tetra-*p*-tolyl-hydrazinium-salze.

Vermischt man die Chloroform-Lösungen von Tetra-*p*-tolyl-hydrazin und Pikrinsäure, so tritt nur eine schwache braunrote Färbung auf; setzt man dann aber Bleidioxid zu, so färbt sich die Lösung sofort dunkel braunrot durch die Bildung des Hydrazinium-pikrats. Verwendet man als Lösungsmittel Benzol statt Chloroform, so bleibt das nach Zufügen des Bleidioxids gebildete Pikrat nicht gelöst, sondern scheidet sich aus der nur schwach gefärbten Lösung mit dem überschüssigen Dioxid ab; durch Ausziehen des Gemisches mit Chloroform erhielten wir dann braunviolette Lösungen, die beim Titrieren mit Zinnchlorür (in Eisessig-HCl) olivgrün wurden, also schon merkliche Mengen Zersetzungsprodukt enthielten. Dementsprechend ist es auch nicht gelungen, das Pikrat in krystallisierter Form darzustellen.

Über die Einwirkung von Bleidioxid oder -acetat auf das in Eisessig gelöste Hydrazin vergl. den allgemeinen Teil.

Benzoylsuperoxyd, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.O.O.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, das als „dimeres Radikal der Benzoesäure“ dem wahrscheinlich auch dimeren Chlortetroxyd O<sub>3</sub>Cl.O.O.ClO<sub>3</sub> analog gebaut ist, gibt in Eisessig-Lösung mit Tetratolyl-hydrazin sofort die violette Hydrazinium-salz-Färbung, in Benzol-Lösung hingegen tritt keine Reaktion ein<sup>34)</sup>.

Einwirkung von Mineralsäuren auf Tetra-*p*-tolyl-hydrazin.

Zum chemischen<sup>35)</sup> Nachweis des Hydrazinium-salzes in den „Säure-Produkten“ versetzten wir die Lösung des Hydrazins in (wenig) Chloroform<sup>36)</sup> und Eisessig bei Zimmer-Temperatur mit HCl-Eisessig, wobei sie sich sofort intensiv violett färbte, und neutralisierten die Salzsäure hernach

<sup>34)</sup> Ganz entsprechend reagiert auch das Tri-*p*-tolylamin mit Benzoylsuperoxyd nur in Eisessig-, nicht aber in Benzol-Lösung unter Bildung von blauem Aminiumsalz.

<sup>35)</sup> Über den spektroskopischen Nachweis vergl. oben.

<sup>36)</sup> Da kalter Eisessig schwer löst, ist es vorteilhaft, das Hydrazin zuerst mit ganz wenig Chloroform, Aceton oder Äther in Lösung zu bringen und dann die gewünschte Menge Eisessig zuzusetzen. Solche Lösungen halten sich bei Zimmer-Temperatur mehrere Minuten (bei Eiskühlung noch länger) so gut wie farblos und werden dann allmählich violett. Beim Erwärmen tritt die Violettfärbung schnell ein, macht dann aber auch sehr bald der olivgrünen Farbe des *meri*-chinoiden Tolazonium-salzes Platz; vergl. auch Wieland, B. 41, 3491 [1908].

wieder vollständig durch Zusatz der (mindestens) äquivalenten Menge Natriumacetat (in Eisessig); wurde dann Jodkalium zugefügt, so schlug die Farbe sofort in braun um (durch freigemachtes Jod), und beim Eingießen in verd. wäßrige Stärke-Lösung trat intensive Blaufärbung ein. Durch Titration des freien Jods mit Thio-sulfat konnte schließlich quantitativ bestimmt werden, wieviel Hydrazinium-salz die violette Lösung enthalten hatte.

Auf 0.3065 g (0.78 MMol.) Hydrazin wurden, nach Einwirkung von 2 ccm *n*-HCl (-Eisessig), Neutralisation mit 0.2 g wasser-freiem Natriumacetat usw., 4.2 ccm  $n/10$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  verbraucht; also waren 0.42 MMol. Hydrazinium-salz entstanden, während sich nach Gl. (8)  $\frac{2}{3} \times 0.78 = 0.52$  MMol. berechnen.

Bei einer blinden Probe, die ohne Mineralsäure, im übrigen aber genau wie der oben beschriebene Versuch ausgeführt war, gab die farblose<sup>37)</sup> Hydrazin-Lösung mit Jodkalium kein freies Jod; nach dem Eingießen in Stärke-Lösung trat nicht die geringste Blaufärbung ein.

Während Chlor- und Bromwasserstoff, Schwefelsäure oder Überchlorsäure in wäßriger, ätherischer oder Eisessig-Lösung mit Tetratolyl-hydrazin violette Lösungen bzw. Niederschläge geben, färbt sich das Hydrazin mit Jodwasserstoff, z. B. mit einer verdünnten Lösung der wäßrigen Säure in Eisessig oder Aceton, sofort braun durch freies Jod, unter quantitativem Übergang in Ditolylamin, weil eben das Jodid des oxydierend wirkenden Hydrazinium-Ions nicht existenzfähig ist. Auch die mit Jodkalium versetzte Eisessig-Lösung des Hydrazins färbt sich allmählich braun (und nicht wie ohne JK violett), da das Hydrazinium-acetat in dem Maße, wie es sich (allmählich) bildet, sofort mit dem Jodkalium reagiert.

Zur Bestimmung des Verhältnisses von Tetra-*p*-tolyl-hydrazinium- und Di-*p*-tolyl-ammonium-salz im Einwirkungs-Produkt von Salzsäure auf das Hydrazin verfahren wir folgendermaßen: 2 g Hydrazin, in Äther gelöst, wurden unter Kühlung mit Kältemischung mit überschüssiger ätherischer Salzsäure (d. h. mit mehr als 4 Mol. HCl auf 3 Mol. Hydrazin, vergl. Gleichung 8) versetzt. Die Lösung blieb eine kleine Weile farblos<sup>38)</sup>, wurde dann allmählich violett und schied den violetten Niederschlag ab. Um möglichst wenig Zersetzungsprodukt zu erhalten, ließen wir das Reaktionsgemisch nur etwa 5 Min., immer in der Kältemischung, stehen; dann gossen wir, obwohl die Umsetzung noch nicht zu Ende war<sup>39)</sup>, die Lösung vom Festen ab, nahmen das violette Salzgemisch in eiskaltem Methylalkohol auf, versetzten sofort mit einer alkalischen Lösung von Schwefelnatrium, um das Hydrazinium-salz zum Hydrazin zu reduzieren und das Ditolylamin aus seinem Hydrochlorid frei zu machen, und fällten das Amin und das Hydrazin durch Wasser vollständig aus: das abgesaugte, gelblich gefärbte Gemisch dieser beiden Stoffe trennten wir auf der Nutsche durch Methylalkohol, worin das Hydrazin recht schwer löslich ist. Durch Aufnehmen des ungelösten Anteils in Aceton und Abdampfen wurden dann 0.646 g ziemlich reines Hydrazin gewonnen. Das nach dem Abdunsten der methylalkoholischen Lösung zurückbleibende Amin, 0.526 g, war dunkelbraun gefärbt. Theoretisch (nach Gleichung 8) hätte nur halb so viel Amin wie Hydrazin gefunden werden müssen; der zu hohe Wert kommt daher, daß bei der beschriebenen

<sup>37)</sup> Die ganze Bestimmung dauerte nur einige Minuten!

<sup>38)</sup> Bei Zimmer-Temperatur tritt mit der Mineralsäure die Färbung sofort ein.

<sup>39)</sup> Die abgegossene Lösung ließ noch weiter violettes Salz ausfallen.

Aufarbeitung alle Zersetzungsprodukte, die sich trotz der Kühlung und des schnellen Arbeitens gebildet hatten, mit in den Amin-Anteil gehen und von ihm nicht (oder nur schwer) getrennt werden können.

Oxydimetrische Bestimmung des Tetra-*p*-tolyl-hydrazins bei Gegenwart von Mineralsäuren.

Jodometrisch: Das Hydrazin wird in (wenig) Äther + Eisessig gelöst, konz. Salzsäure zugegeben, die tiefviolette Lösung sofort mit Jodkalium (in Methylalkohol) versetzt, dann in verd. Stärke-Lösung gegossen und mit Thio-sulfat titriert. Das entstandene Di-*p*-tolylamin scheidet sich, evtl. bei weiterem Wasser-Zusatz, in recht reinem Zustand aus. Man kann auch umgekehrt verfahren, das heißt der Hydrazin-Lösung zuerst das Jodkalium und dann die Salzsäure zusetzen usw.

0.2100, 0.2150 g Sbst. verbr. 10.0, 10.8 ccm  $n_{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entspr. 1.87, 1.97 Atomen frei gemachtem Jod; ber. 2.0 Atome Jod.

Mit Zinnchlorür: Die Lösung des Hydrazins in (wenig) Äther + Eisessig wird mit konz. Salzsäure versetzt und mit einer Lösung von Zinnchlorür in Eisessig + HCl bis zum Verschwinden der Violettfärbung titriert. Auch hier scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser das entstandene Di-*p*-tolylamin in sehr reinem Zustande ab.

0.2175 g Sbst. verbr. 10.9 ccm  $n_{10}$ -SnCl<sub>2</sub> = 1.97 Äq.; ber. 2.0 Äq. SnCl<sub>2</sub>.

Einwirkung von Metallsalzen (Halogeniden) auf Tetra-*p*-tolylhydrazin.

Aus den im theoretischen Teil angeführten Gründen interessierte uns besonders das Verhalten gegen Aluminiumchlorid, Zinkchlorid und Quecksilberchlorid. Nach Wieland geben die beiden ersten Halogenide mit Tetra-*p*-tolylhydrazin die Violettfärbung, das letzte jedoch nicht. Um beim Aluminiumchlorid jede Täuschung durch einen etwaigen Gehalt an Chlor oder Salzsäure oder an Eisenchlorid zu vermeiden, verwandten wir ein Präparat, das aus Aluminiummetall mit HCl-Gas<sup>40)</sup> hergestellt war, und sublimierten es unter Zusatz von metallischem Aluminium noch einmal in einem CO<sub>2</sub>-Strom um; das so gereinigte Chlorid nahmen wir dann gar nicht aus der Vorlage heraus (an die feuchte Luft), sondern ließen durch einen schon vorher angebrachten Tropftrichter die Lösung des Hydrazins in trockenem Chloroform zum Chlorid in die Vorlage fließen: sofort trat die intensive Violettfärbung ein; nach kurzer Zeit schlug aber die Farbe in blau um, und es schied sich ein blaues, festes Produkt auf dem ungelösten (überschüssigen) Aluminiumchlorid ab. Dieselbe Erscheinung beobachteten wir beim Eintragen von festem Aluminiumchlorid in die Chloroform-Lösung des Hydrazins im Reagensglas (an der Luft). Über die Natur der blauen Verbindung, die in Chloroform anscheinend recht schwer löslich ist, können wir noch nichts aussagen.

Frisch geschmolzenes und über Phosphorpentoxyd aufbewahrtes Zinkchlorid<sup>41)</sup> gab in Aceton, worin es sich leicht löst, mit dem Hydrazin bei Zimmer-Temperatur keine Violettfärbung — wohl aber beim Erhitzen, und zwar besonders stark da, wo die Lösung (beim Schütteln im Reagensglas)

<sup>40)</sup> Das im Aluminium enthaltene Eisen bleibt dann als schwer flüchtiges Eisen(II)-chlorid zurück, während es beim Arbeiten mit Chlor als Eisen(III)-chlorid mit übergeht.

<sup>41)</sup> das allerdings nach den Literatur-Angaben, vergl. Gmelins Handbuch, 8. Aufl., „Zink“, S. 158, noch etwas Wasser enthält.

an den Glaswänden überhitzt wurde. Schüttelt man die Chloroform-Lösung des Hydrazins mit festem<sup>42)</sup> Zinkchlorid, so färbt sie sich allmählich kräftig violett, zugleich machen sich aber auch schon Zersetzungs-Erscheinungen bemerkbar. In Eisessig tritt mit Chlorzink schon bei Zimmer-Temperatur sofort intensive Violettfärbung ein; offenbar wirkt hier die komplexe „Chlorzink-Essigsäure“ (nach Meerwein<sup>43)</sup>) ganz so wie eine starke Mineralsäure.

Beim Quecksilberchlorid zeigte sich ein auffälliger Unterschied zwischen dem umkrystallisierten und dem käuflichen, doch auch relativ reinen, Präparat: Letzteres gab bei Zimmer-Temperatur mit dem Hydrazin in Aceton violette Lösungen, das umkrystallisierte Salz hingegen erzeugte keine Färbung.

Gerade diese letzten Beobachtungen zeigen, von was für subtilen Unterschieden das Eintreten oder Ausbleiben der Violettfärbung abhängt, und lassen eine eingehende Untersuchung der Reaktion zwischen Metallsalzen<sup>44)</sup> und Tetra-*p*-tolyl-hydrazin als wünschenswert erscheinen.

#### Versuche mit Tetraphenyl-hydrazin.

Bei der Einwirkung von Jod und Silberperchlorat auf das in Äther gelöste Tetraphenyl-hydrazin, unter starker Kühlung, genau wie bei der Toly-Verbindung, entstand ein dunkel braunvioletter, jodsilber-haltiger Niederschlag, der sich sehr schlecht abfiltrieren ließ und beim Ausziehen mit Chloroform eine dunkel braunviolette Lösung gab. Nach einiger Zeit, schneller beim Erwärmen, färbte sich die Lösung grün; bei der Titration mit Zinnchlorür (in Eisessig-HCl) trat zuerst Grünfärbung und dann Entfärbung ein. Die Isolierung der violetten Verbindung, in der wir das Tetraphenyl-hydrazinium-perchlorat vermuten, ist nicht gelungen.

In den von Wieland und Gambarjan<sup>45)</sup> durch Einwirkung von Säuren und von Brom auf Tetraphenyl-hydrazin erhaltenen grünen oder blauen Lösungen liegen — wegen der schon von diesen Autoren hervorgehobenen leichten Benzidin-Umlagerung — wahrscheinlich nicht mehr die primären Hydrazinium-Verbindungen vor. Bemerkenswert ist jedoch die Angabe, daß mit konz. Schwefelsäure im ersten Augenblick eine Violettfärbung auftritt.

### 223. W. Borsche und R. Frank: Untersuchungen über die Konstitution der Gallensäuren, XI.: Über Ciloxansäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 4. April 1927.)

Die neue Konstitutionsformel (I), die wir in unserer X. Mitteilung über die Konstitution der Gallensäuren<sup>1)</sup> für Ciliansäure,  $2\text{R-C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_{10}$ , abgeleitet haben, konnten wir zunächst nur durch das Ergebnis stützen, das wir bei der Untersuchung des Ciliansäure-tetramethylesters nach der Methode von Zerewitinoff erhalten hatten. Dagegen war es uns nicht sogleich gelungen, die Diketo-tetracarbonsäure  $3\text{R-C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_6$  (II), die sich nach unserer Formel aus Ciliansäure beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure

<sup>42)</sup> da es sich in Chloroform nur sehr wenig löst.

<sup>43)</sup> Ztschr. angew. Chem. **39**, 1192 [1926].

<sup>44)</sup> Nicht nur Halogenide, sondern auch Nitrate, z. B. Kupfernitrat und Uranyl-nitrat, gaben unter geeigneten Bedingungen die Violettfärbung.

<sup>45)</sup> B. **39**, 1501 [1906].

<sup>1)</sup> B. **60**, 723 [1927].