78. W. Schlenk und Max Brauns: Zur Frage der Metachinoide.

(13. Mitteilung über Triarylmethyle.)

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 20. März 1915.)

Das Problem der Existenz *meta*-chinoider Verbindungen wurde in letzter Zeit von O. Stark und seinen Mitarbeitern an einem interessanten Untersuchungsobjekt von neuem einer Untersuchung unterworfen. In 4 Abhandlungen ¹⁾ behandelte Stark nämlich die Frage, zu welchem Produkt Tetraphenyl-*m*-xylylendichlorid (I.) führt, wenn ihm durch Metall das Halogen entzogen wird.

Unter der Voraussetzung, daß diese Halogen-Entziehung ohne besondere Komplikationen sich durchführen läßt, kann man mit drei verschiedenen Möglichkeiten rechnen:

1. Es ist denkbar, daß ein Bis-triarylmethyl der Formel II mit zwei Atomen dreiwertigen Kohlenstoffs entsteht.

2. Die Halogen-Entziehung könnte möglicherweise unter Bildung eines allerdings ungewöhnlichen Ringes zu einem gesättigten Kohlenwasserstoff der Formel III führen.

3. Unter der Voraussetzung der Existenzmöglichkeit *meta*-chinoider Valenzanordnung am substituierten Benzolring ist die Bildung eines »Metachinoids« denkbar, welchem etwa die Formel IV entspräche.

Als Resultat ihrer Arbeiten teilten O. Stark und seine Mitarbeiter zunächst mit, daß das oben genannte Tetraphenyl-xylylendichlorid (I.) bei der Halogen-Entziehung einen Kohlenwasserstoff liefert, der in Lösung und in festem Zustand intensiv gelb gefärbt ist, in Lösung stark fluoresziert, gegen Sauerstoff fast ganz indifferent

¹⁾ B. 46, 659, 2252, 2542 [1913]; 47, 125 [1914].

ist — somit alle typischen Eigenschaften des isomeren Tetraphenyl-*p*-xylylen (V.) von Thiele besitzt. Da auch die ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung zu Werten führte, welche einer monomolekularen Modifikation der Verbindung entsprechen, hielt Stark das Vorliegen eines Metachinoids für sicher erwiesen.

In der letzten Abhandlung teilten nun Stark und Klebahn mit, daß im Gegensatz zu den Resultaten der früheren Versuche bei der Behandlung der Halogenverbindung mit Metall häufig ein Produkt entsteht, das in festem Zustand nicht (wie früher beobachtet) gelb, sondern farblos ist, eine Tatsache, welche durch Annahme eingetretener Polymerisation des Metachinoids sich erklären soll.

Einem in dieser letzten Abhandlung an interessierte Kollegen gerichteten Ersuchen, sich mit demselben Thema zu befassen, haben wir um so lieber Folge geleistet, als der eine von uns schon vor dem Erscheinen der ersten Abhandlung von Stark die Absicht hatte, sich mit dem hier gebotenen Valenzproblem zu beschäftigen.

Zu unserer Überraschung waren die Ergebnisse unserer Untersuchung, die wir auf Grund peinlichster Sorgfalt in allen Punkten der experimentellen Ausführung für einwandfrei halten, vollkommen andere als die von O. Stark und seinen Mitarbeitern. Unsere Resultate lassen mit Sicherheit erkennen, daß der Kohlenwasserstoff, welcher bei der Einwirkung von Metall auf das Tetraphenyl-*m*-xylylendichlorid entsteht, nicht *meta*-chinoid ist, sondern im Molekül zwei Atome dreiwertigen Kohlenstoffs enthält.

Das von uns in vielfach wiederholten Versuchen gewonnene Resultat ist nämlich folgendes: Die Einwirkung von Metall (Kupferbronze, molekulares Silber) auf die benzolische Lösung des Dichlorids führt in einer deutlich gestuften Reaktion zunächst zur Entziehung von einem Atom Chlor, dann zur Entziehung des zweiten. Die Reaktionsgeschwindigkeiten, mit denen diese beiden Reaktionsphasen sich abwickeln, sind so verschieden groß, daß mau mit Leichtigkeit die beiden Stufen der Halogenentziehung:

Schüttelt man nämlich eine benzolische Lösung von Tetraphenyl-*m*-xylylendichlorid unter Kohlendioxyd mit molekularem Silber, so nimmt die Flüssigkeit zunächst eine intensiv gelbe Farbe an, welche dem freien einwertigen Radikal R_1 (Formel siehe oben) eigen ist. Im Gegensatz zu den Angaben von O. Stark ist diese gelbe Lösung (Stark beobachtete bei seinen Versuchen gleichfalls die Bildung einer gelben Lösung) gegen Sauerstoff aber durchaus nicht indifferent; vielmehr absorbiert sie begierig Sauerstoff — ganz wie die Lösungen aller Triarylmethyle — und entfärbt sich dabei sofort. Nach wenigen Augenblicken nimmt die entfärbte Lösung die gelbe Farbe wieder an, kann dann durch erneutes kurzes Schütteln mit Luft wieder entfärbt werden, worauf abermals die alte Färbung wieder auftritt. Nach 4—5-maliger Entfärbung bleibt dann die Flüssigkeit endgiltig farblos. Dieses Phänomen der Entfärbung durch Sauerstoff (Superoxydbildung) und der Regenerierung der ursprünglichen Farbe ist bekanntlich für alle in Lösung nicht vollkommen monomolekularen Triarylmethyle sehr charakteristisch und hat seine Ursache darin, daß von dem in der Lösung im Gleichgewicht vorhandenen substituierten Äthan und freien Methyl

Wie alle Triarylmethyle, so zeigt auch unsere Verbindung in ihrer Lösung ein charakteristisches Bandenspektrum (schmales, scharf begrenztes, sehr dunkles Band bei 2513 bis 517; ab 493 im sichtbaren Teil des Spektrums vollkommene Absorption). Die von Stark beschriebenen gelben Lösungen zeigen dagegen, wie Stark angibt, kein Bandenspektrum, sondern nur einseitige Absorption, sehr ähnlich derjenigen der Lösungen des chinoiden Tetraphenyl-chino-dimethans.

Die im Molekül noch intakt vorhandene Triarylchlormethan-Gruppe ist leicht nachweisbar durch das Verhalten der Lösung gegen Phenol. Läßt man nämlich einen Tropfen der Lösung zu geschmolzenem Phenol zulaufen, so färbt sich dieses intensiv rotbraun. Die charakteristischen Farbenreaktionen mit Phenol zeigen bekanntlich nur die Triarylmethyl-halogenide, nicht aber die freien Triarylmethyle.

Die Eliminierung des zweiten Atoms Chlor aus dem Tetraphenyl-*m*-xylylendichlorid erfordert eine viel energischere Behandlung mit Metallpulver als die Entziehung des ersten Halogenatoms. Wir haben wiederholt benzolische Lösungen des Dichlorids tagelang unter Kohlensäure im zugeschmolzenen Gefäß mit viel molekularem Silber geschüttelt, ohne daß die Lösung die gelbe Farbe des oben beschriebenen einwertigen Radikals änderte. Indessen gestaltet sich die völlige Halogenentziehung einfach bei Anwendung höherer Temperatur. Beim Kochen einer benzolischen Lösung von Tetraphenyl-*m*-xylylendichlorid mit Kupferbronze (unter Kohlensäure) beobachtet man nämlich, daß die anfänglich gelbe Lösung des zuerst gebildeten einwertigen Radikals nach einiger Zeit tief violett wird infolge Bildung von Tetraphenyl-*m*-xylylen, dem halogenfreien Produkt.

Die Lösung dieses zweiwertigen Radikals, eines Bis-triarylmethyls, besitzt, wie erwähnt, violette Farbe; in dünner Schicht ist sie blau. Sie gleicht also ungefähr der Lösung von Tri-biphenylmethyl. Ihr Spektrum zeigt ein intensives Band bei λ 576–636, das scharf abgeschnitten ist gegen das Rot, weniger scharf gegen Grün. Der ungesättigte Zustand der Verbindung geht hervor aus dem Verhalten gegen Sauerstoff. Beim Schütteln der Lösung mit Luft verschwindet die Violettfröbung augenblicklich, ohne wiederzukehren.

Durch Konzentrierung der Lösung des Bis-triarylmethyls läßt sich ein bei der Analyse auf die erwartete Formel $C_{32}H_{24}$ stimmender Kohlenwasserstoff leicht isolieren, der aber nicht mehr identisch ist mit dem freien Bis-triarylmethyl; denn er ist vollkommen farblos, und seine Lösungen in siedendem Xylol oder Anisol (in niedriger siedenden Solvenzien, z. B. Benzol, ist die Substanz fast vollkommen unlöslich), sind ebenfalls nicht gefärbt. Es liegt also offenbar ein kompliziertes Kondensationsprodukt vor, dessen Bildung in Anbetracht des Zwangszustandes, in welchem sich das freie, doppelt ungesättigte Radikal befinden muß, nicht Wunder nehmen kann.

Die großen Widersprüche, welche zwischen den oben wiedergegebenen Resultaten unserer Versuche und den Ergebnissen der Untersuchungen von Stark bestehen, scheinen sich unseres Erachtens im wesentlichen aus zwei verschiedenen Umständen zu erklären, nämlich daraus, daß Stark nicht ganz reines Ausgangsmaterial verwendete, und dann daraus, daß er bei seinen Experimenten nicht für genügenden Ausschluß des Sauerstoffs gesorgt hat.

Was den ersten Punkt, die nicht genügende Reinheit des Ausgangsmaterials, anlangt, so glauben wir, daß Folgendes feststeht: Die große Ähnlichkeit, welche die von Stark erhaltenen Lösungen der (vermeintlich *meta*-chinoiden) entchlorten Reaktionsprodukte mit

Thieles Tetraphenyl-chinodimethan besaßen, rührte davon her, daß letzterer Kohlenwasserstoff selbst auch tatsächlich vorhanden war. Schon minimale Mengen dieses Körpers verursachen die von Stark beobachtete goldgelbe Fluoreszenz der Lösung. Niemals hingegen tritt diese Fluoreszenz auf, wenn man Lösungen des Kohlenwasserstoffs herstellt aus Tetraphenyl-*m*-xylylendichlorid, das unbedingt frei ist von der isomeren *para*-Verbindung. Ein absolut reines *m*-Dichlorid läßt sich aber, wodurch obige Ansicht erhärtet wird, auf dem von Stark eingeschlagenen Wege nach unseren zahlreichen Versuchen überhaupt kaum bekommen. Wenn wir nämlich zum Aufbau unserer Verbindung von einer Isophthalsäure ausgingen, die durch Oxydation von *m*-Xylol gewonnen war, und wegen des unvermeidbaren Gehaltes dieses Kohlenwasserstoffes an *p*-Xylol etwas Terephthalsäure enthielt, so konnten wir trotz sorgfältiger Reinigung dieser Isophthalsäure (über das Bariumsalz) und ihres Dimethylesters (durch häufiges Umkrystallisieren) kein Tetraphenyl-*m*-xylylendichlorid erhalten, dessen Lösung beim Behandeln mit Metallpulver nicht die erwähnte Fluoreszenz zeigte. Die Angaben von Stark lassen aber erkennen, daß seine Substanzen aus einer ursprünglich terephthalsäurehaltigen Isophthalsäure dargestellt waren.

Unsere weitere Vermutung, daß bei den Versuchen Starks der Luftsauerstoff nicht genügend ausgeschlossen war, gründet sich darauf, daß der genannte Autor wiederholt die relativ große Luftbeständigkeit seines Reaktionsproduktes, des halogenfreien Kohlenwasserstoffes, betonte. So schreibt er an einer Stelle: »Bei tagelangem Durchleiten von Sauerstoff tritt allmählich Aufhellung der Färbung (der Lösung) ein«. Diese Beobachtung vermögen wir uns nur durch die Annahme zu erklären, daß die Starkschen Reaktionsprodukte im Stadium der Entfärbungsversuche bereits vollkommen oxydiert waren. Andernfalls hätte dem Autor auch das Auftreten der Violettfärbung als zweites Stadium der Metalleinwirkung und die prompte Entfärbung der Reaktionsprodukte beim Schütteln mit Luft unmöglich entgehen können.

Der Starkschen Annahme der Existenz eines *meta*-chinoiden Tetraphenyl-*m*-xylylens ist durch die neuen Versuche der Boden entzogen. Die Bildung eines Bis-triarylmethyls aus Tetraphenyl-*m*-xylylen-dichlorid ist sogar ein neuer Fingerzeig dafür, daß *meta*-chinoide Verbindungen nicht existieren. Der Fall, den Stark zu Beginn seiner Abhandlungen als Beleg für die Möglichkeit eines *meta*-chinoiden Zustandes herangezogen hat, nämlich die Existenz des sogen. Resochinons, ist übrigens deshalb unangebracht, weil Zincke und Schwabe¹⁾,

¹⁾ B. 42, 797 [1909].

ferner Richard Meyer und Desamaries¹⁾ längst erwiesen haben, daß dieses vermeintliche *m*-Chinoid überhaupt kein einfaches Benzolderivat, sondern ein Abkömmling des *p*-Diphenochinons ist.

Experimentelles.

Isophthalsäure.

Für die Darstellung von Tetraphenyl-*m*-xylylen-dichlorid, das absolut frei war von der entsprechenden *para*-Verbindung, zeigte es sich notwendig, von einer Isophthalsäure auszugehen, welche nicht die geringsten Spuren von Terephthalsäure enthielt. Als der geeignetste Weg, zu einem solchen Präparat zu kommen, erwies sich die Oxydation von *m*-Bitolyl. Die Gewinnung von *m*-Bitolyl aus *o*-Tolidin und seine Oxydation zur Isophthalsäure hat Winstons²⁾ bereits beschrieben. Da wir die Methode (möglicherweise allerdings unter geringer aber belangloser Verschlechterung der Ausbeute) vereinfacht haben, und da Winstons Angaben über den Oxydationsprozeß zweifellos einen Irrtum enthalten, so wollen wir kurz die von uns als zweckmäßig befundene Arbeitsmethode beschreiben.

150 g *o*-Tolidin werden in verdünnter Salzsäure gelöst. Aus der filtrierten Lösung fällt man durch Zusatz von viel konzentrierter Salzsäure das in starker Salzsäure schwer lösliche *o*-Tolidin-chlorhydrat aus. Man saugt das gefällte Salz scharf ab, rührt es dann mit Wasser zu einem dünnen Brei an und diazotiert bei Zimmertemperatur durch Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure (aus Arsentrioxyd und Salpetersäure). Um zu verhüten, daß man von den schädlichen nitrosen Gasen belästigt wird, führt man die Diazotierung zweckmäßig in einer dreifach tubulierten Wulffschen Flasche aus, durch deren einen Tubulus das Gaseinleitungsrohr, durch deren zweiten eine zur Pumpe führende Glasröhre, und durch deren dritten ein offenes Capillarrohr (zur Kommunikation mit der Luft und Verhütung der Bildung eines Vakuums in der Flasche) geführt ist. Beim Einleiten der nitrosen Gase geht allmählich das ganze Salz in Lösung und es entsteht eine klare, dunkelbraune Flüssigkeit. Man filtriert nun die Diazoniumsalzlösung in einen großen Glasstutzen, der 4 l Alkohol enthält. Die Hauptmenge der Diazoverbindung scheidet sich dabei in Form eigelber Flocken aus. Zu dem erhaltenen Gemisch fügt man allmählich 300 g Zinkstaub, wobei ziemlich lebhaftere Reaktion eintritt. Ist die Reaktion beendet, so ist die organische Substanz wieder vollkommen in Lösung. Man gießt nun die alkoholische Lösung vom überschüssigen Zinkstaub ab und kocht sie unter Zusatz von 200 g Zinkstaub noch eine Stunde am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten wird abfiltriert und der Alkohol bis zum Sichtbarwerden einer öligen Trübung im Destillationsgefäß wegdestilliert. (Ein weiteres Abdestillieren würde wegen der Flüchtigkeit von *m*-Bitolyl mit Wasserdämpfen zu bedeutenden Verlusten führen.)

¹⁾ B. 42, 2809 [1909].

²⁾ Am. 31, 119 [1904].

Das abgesetzte Öl wird nach dem Erkalten abgetrennt, die alkoholisch-wäßrige Flüssigkeit noch mit viel Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Den ätherischen Auszug vereinigt man mit dem vorher abgetrennten Öl und schüttelt dann die Flüssigkeit zur Entfernung von Alkohol noch mit Wasser durch. Darauf wird die Flüssigkeit getrocknet und destilliert. Das hochsiedende Destillat (Siedepunkt des Bitolyls 280°) enthält noch etwas Aminbase, die durch Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff zur Abscheidung gebracht wird. Ausbeute ungefähr 75 g *m*-Bitolyl.

Der Verlauf der Oxydation des *m*-Bitolyls zur Isophthalsäure hängt nach unseren Erfahrungen in hohem Maße von den Arbeitsbedingungen ab. Folgende Arbeitsweise scheint uns empfehlenswert:

Man vermischt 500 ccm konzentrierte Schwefelsäure mit 700 ccm Wasser und setzt dazu eine Lösung von 160 g Chromsäure in 300 ccm Wasser. Zu dem noch heißen Gemisch, das keine abgeschiedene Chromsäure enthält, fügt man 20 g Bitolyl und kocht die Flüssigkeit über Nacht am Rückflußkühler. Dann läßt man erkalten, verdünnt mit Wasser und saugt den vorhandenen krystallinischen Niederschlag (Isophthalsäure) ab. Zur Reinigung wird das Rohprodukt durch Zusatz von wenig Ammoniak in Wasser gelöst, die etwas trübe Lösung durch gehärtetes Filtrierpapier filtriert, worauf man durch Zusatz von Salzsäure die Isophthalsäure wieder ausfällt. Ausbeute 9–10 g.

Der Dimethylester der so dargestellten Isophthalsäure zeigt den Schmp. 66–67°.

Tetraphenyl-*m*-xylylendichlorid.

Da wir bei der Ausführung der Vorschrift Starks zur Darstellung des Tetraphenyl-*m*-xylylendichlorids mehrmals Mißerfolge hatten, haben wir die folgende Methode ausgearbeitet, die nach unseren Erfahrungen sicher zum Ziel führt:

140 g Brombenzol, gelöst in 300 ccm Äther, werden in die Gignardsche Magnesiumverbindung übergeführt. Zur Lösung läßt man unter Erhitzen am Rückflußkühler mittels Tropftrichters portionsweise eine Lösung von 30 g Isophthalsäureester in 200 ccm Benzol zufließen. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelorange und es beginnt bald die Ausscheidung eines Niederschlages. Man erhält das Reaktionsgemenge ohne Unterbrechung 4 Tage lang im Sieden. Dann läßt man erkalten, zersetzt mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure, hebt die ätherische Lösung ab, trocknet sie und destilliert hierauf den Äther und das Benzol auf dem Wasserbade ab. Es hinterbleibt ein zäher, hellgelber, glasig erstarrender Rückstand. Zur Entfernung von Biphenyl usw. wird das so erhaltene Rohcarbinol in Benzol (Sdp. 100–150°) heiß gelöst. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich die Substanz amorph wieder ab. Die überstehende Benzinlösung wird nun abgegossen (bei wochenlangem Stehen scheidet sie etwas Tetraphenyl-*m*-xylylenglykol schön krystallisiert aus), und der Rückstand in etwa dem 8-fachen seines Gewichts Eisessig gelöst. Durch Sättigen dieser Lösung mit Chlorwasserstoff bringt man das Tetraphenyl-*m*-xylylendichlorid krystallisiert zur Abscheidung; zur Verbesserung der Aus-

beute stellt man vor dem Abfiltrieren dieser Substanz die Flüssigkeit noch einige Stunden in den Eisschrank.

Das so erhaltene Rohprodukt ist noch etwas gelb gefärbt. Es wird zur Reinigung noch einmal in Eisessig gelöst und durch Sättigen der Lösung mit Chlorwasserstoff wieder zur Abscheidung gebracht. Schließlich wird die Substanz noch mit einer Mischung von Acetylchlorid und Benzol (50 g Acetylchlorid und 50 g Benzol auf 20 g der Verbindung) 1 Stunde lang am Rückflußkühler gekocht, worauf man die Flüssigkeit aus dem Wasserbad abdestilliert. Der Rückstand scheidet beim Erkalten die Substanz in Form farbloser Krystalle ab, die nach einigem Stehen im Eisschrank abgesaugt, mit Petroläther kurz gewaschen und im Vakuumexsiccator sofort getrocknet werden. Ausbeute an vollkommen reiner Substanz ungefähr 15 g.

Das so dargestellte Tetraphenyl-*m*-xylylendichlorid bildet farblose, glänzende Prismen, die nach vorausgehendem Sintern bei 140.5° klar schmelzen.

0.5300 g Sbst. verbrauchten bei der Titration 22.05 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃-Lösung, entsprechend 0.078167 g Cl.

C₂₂H₂₄Cl₂. Ber. Cl 14.86. Gef. Cl 14.75.

Wie alle Triarylchlormethane ist die Verbindng sehr empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit. Man bewahrt sie deshalb am besten in eingeschmolzenen Glasröhren auf.

Tetraphenyl-*m*-xylylen.

Die Herstellung des freien zweiwertigen Radikals geschah unter Verwendung der von Schmidlin für die Darstellung von Triphenylmethyl angegebenen Apparatur. 3 g Tetraphenyl-*m*-xylylendichlorid wurden in 75 ccm trockenem Benzol gelöst und mit 10 g Kupferbronze $\frac{3}{4}$ Stunden zum Sieden erhitzt, wobei ständig trockne Kohlensäure, die zur Entfernung der letzten Spuren Sauerstoffs über glühendes, in einer Quarzröhre erhitztes Kupferoxyd geleitet war, durch die Apparatur strich. Dabei nahm die Flüssigkeit zuerst die Gelbfärbung des einwertigen Radikals, dann die dunkelviolette (an den Rändern blaue) des zweiwertigen Radikals an. Nach Ablauf der angegebenen Zeit wurde unter Kohlensäure durch ein gehärtetes Filter abfiltriert und das Filtrat auf etwa 10 ccm eingengt. Beim Erkalten und Einstellen des Kolbens in Eis schieden sich schöne, farblose Kryställchen ab, die nach Zusatz von Äther unter Kohlensäure abfiltriert und im Kohlensäurestrom getrocknet wurden. Die Analyse der Substanz ergab zwar Werte, welche dem Tetraphenyl-*m*-xylylen entsprechen. Wie im allgemeinen Teil aber ausgeführt wurde, ist die Verbindung im isolierten Zustand nicht mehr monomer, wie aus ihrer Farblosigkeit her-

vorgeht. Auf eine Bestimmung der Molekulargröße mußten wir wegen der sehr geringen Löslichkeit der Substanz verzichten.

0.1217 g Sbst.: 0.4194 g CO₂, 0.0693 g H₂O.

(C₃₂H₃₄)_x. Ber. C 94.07, H 5.93.

Gef. » 93.99, » 6.30.

79. W. Schlenk und Th. Weichselfelder: Zur Kenntnis des Hydrazins.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 20. März 1915.)

I. Über Natriumhydrazid.

Während das Einwirkungsprodukt des metallischen Natriums auf Ammoniak, das Natriumamid, wegen seiner technischen und wissenschaftlichen Bedeutung ein vorzüglich studierter Körper ist, sind unsere Kenntnisse über die Einwirkung von Natriummetall auf freies Hydrazin sehr unvollständig. Was man über letztere Reaktion weiß, läßt sich kurz folgendermaßen zusammenfassen:

Lobry de Bruyn und Dito¹⁾ beobachteten, daß bei Einwirkung von Natrium auf Hydrazin unter Wasserstoffentwicklung ein weißes Pulver entsteht, welches an der Luft heftig explodiert. E. Scandola²⁾ erhielt durch Einwirkung von Natriumpulver auf Hydrazinhydrat eine weiße Masse, welche beim Trocknen an der Luft explodierte, zweifellos ein Gemisch von verschiedenem. Schließlich hat R. Stollé³⁾ die Beobachtung veröffentlicht, daß beim Destillieren von Hydrazinhydrat mit Natriumamid fast wasserfreies Hydrazin übergeht, falls eine geringere Menge Natriumamid zur Anwendung kommt, als der Gleichung:

entspricht; daß hingegen bei Anwendung eines Überschusses an Natriumamid beim Erhitzen des Reaktionsgemenges auf ca. 70° heftige Explosion eintritt. Die Explosivität dieses Reaktionsprodukts führt Stollé zurück auf die in zweiter Reaktionsphase eintretende Bildung von Natriumhydrazid, entsprechend der Gleichung:

Exakte Beobachtungen über die Einwirkung von Natrium auf reines Hydrazin liegen bis jetzt nicht vor, und es ist noch in keinem Falle das vermutete Natriumhydrazid analytisch untersucht worden. Wir haben deshalb eine eingehendere Untersuchung der zwischen Na-

¹⁾ R. 18, 297 [1899]. ²⁾ C. 1910, II, 544. ³⁾ J. pr. [2] 83, 200 [1911].