

Über Tetra-biphenylhydrazin;

von *Heinrich Wieland* und *Arthur Süsser*.

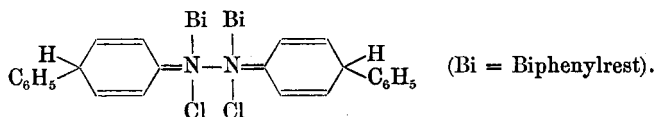
[X. Mitteilung über aromatische Hydrazine.]

(Eingelaufen am 21. März 1911.)

Die Erwartung, die Einführung von vier Biphenylgruppen in das Molekül des Hydrazins möchte, ähnlich wie in der Reihe des Hexaarylthans, das Bestreben zur Dissoziation am Stickstoff steigern, hat sich, wie schon in der ersten Abhandlung erwähnt, leider nicht erfüllt: Der Zerfall des Tetrabiphenylhydrazins tritt im Gegenteil um ein wenig schwieriger ein, als beim Tetraphenylhydrazin. Immerhin hat die Untersuchung der neuen Verbindung außer der Bestätigung der am Tetraphenyl- und Tetratolylhydrazin studierten Spaltungsreaktionen manchen neuen Einblick in die Natur der ditertiären Hydrazine gewährt, so daß die darauf verwendete Arbeit nicht ohne Gewinn geblieben ist.

Das Hydrazin wurde gewonnen durch Oxydation von Dibiphenylamin mit Permanganat in Acetonlösung. In ihren Eigenschaften gleicht die Verbindung weit mehr dem Tetratolylhydrazin, als dem Tetraphenylhydrazin; sie zeigt also den Charakter eines p-phenylsubstituierten Tetraphenylhydrazins und nicht den eines Reaktionshomologen, in dem das durchlaufende Biphenylsystem einem Benzolkern adäquat ist. Von den Spaltungen an der Stickstoffbrücke hat hier die durch Chlorwasserstoff bewirkte ein besonders anschauliches Resultat ergeben. Die Einwirkung von ätherischer Salzsäure führt in der ersten Phase zu einem dunkelgrünen Chlorhydrat, in dem 2 Mol. Chlorwasserstoff addiert sind. Bei raschem Arbeiten kann dieses primäre, sehr unbeständige Salz durch verdünnte Alkalien wieder in die Komponenten zerlegt werden; es ist also ein Derivat des intakten Tetrabiphenylhydrazins und muß im Sinne meiner

früheren Auffassung¹⁾ als Chinolimoniumsalz von folgender Struktur betrachtet werden:



Als eine neue Art „halochromer Additionsprodukte“ kann ich diese primären Salze der Tetraarylhydrazine aus den früher angeführten Gründen nicht ansehen. Im vorliegenden Fall werde ich in meiner Annahme, daß es sich nicht um eine einfache Anlagerung, sondern wirklich um eine chinoide Umlagerung handelt, im besonderen bestärkt durch die Beobachtung, daß hier der Vorgang schon durch geringfügige Temperaturänderung in seinem Verlauf stark beeinflußt wird. Während die Salzbildung bei 0° sehr langsam vor sich geht, tritt sie bei 10 bis 15° fast momentan ein.

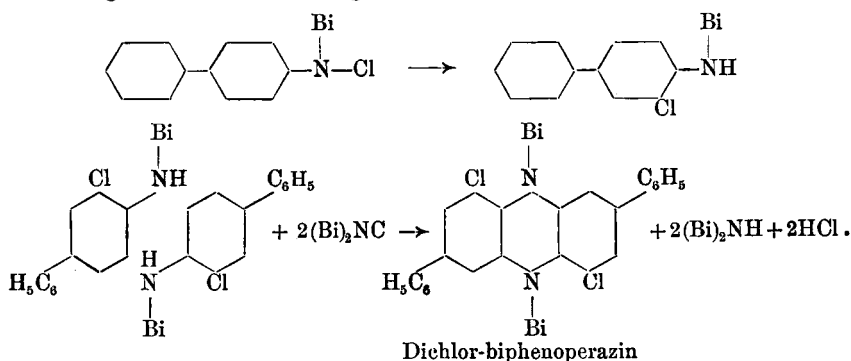
Nach einigen Stunden hat sich die vollständige Zersetzung des grünen Salzes vollzogen. Wir finden als ihre Produkte neben viel Dibiphenylamin das tiefviolette Chlorhydrat vom *Dichlorbiphenoperazin* und ein *Monochlor-dibiphenylamin*. Die Entstehung dieser Substanzen vollzieht sich auf dem Wege des primären Zerfalls des grünen Hydrazinsalzes in *Dibiphenylamin* und *Dibiphenylchloramin*, schematisch



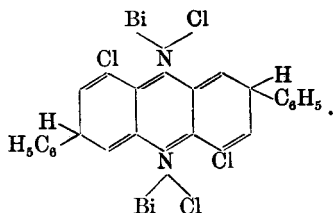
Neu ist hier die bei den früher untersuchten Spaltungen der Tetraarylhydrazine nicht beobachtete Isomerisation des Chloramins zum kernchlorierten Amin. Sie bringt eine erwünschte Bestätigung für die früher vorgebrachte Auffassung des merkwürdigen Reaktionsmechanismus, der zu den kernchlorierten Phenazinkörpern führt. Bei der gleichartig verlaufenden Chlorwasserstoffspaltung des Tetratolyldiazins war angenommen worden, daß das durch Umlagerung zuerst entstehende Chlor-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 40, 4262 (1907); 43, 699 (1908).

ditolylamin durch überschüssiges N-Chloramin zum dichlorierten Phenazin oxydiert werde. Durch die Isolierung des chlorierten Dibiphenylamins ist der Beweis geliefert, daß solche Körper wirklich bei der Reaktion auftreten. Der Reaktionsverlauf wäre demnach im vorliegenden Fall der folgende:

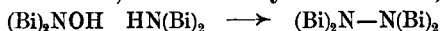


Das violette Chlorhydrat, das bei unserer Reaktion auftritt, hat die für die Perazoniumsalze sichergestellte Konstitution

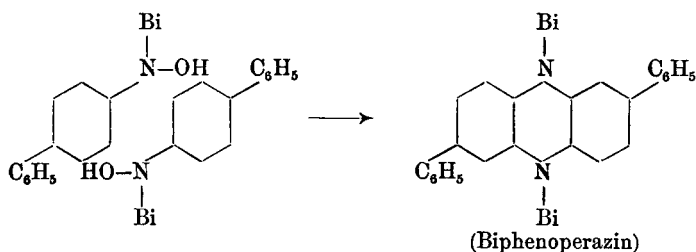


Durch Alkali geht es in das gelbe Perazin über, das mit ätherischer Salzsäure wieder das violette Salz zurückgibt.

Durch energische Reduktion kann das Chlor durch Wasserstoff ersetzt werden. Das chlorfreie *Biphenoperazin*, das wir so erhielten, war identisch mit einem Körper, den wir in den Mutterlaugen von der Oxydation des Dibiphenylamins nach längerem Stehen vorfanden. Für seine Entstehung war die Möglichkeit gegeben, daß neben der Reaktion, die zum Hydrazin führt,



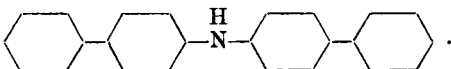
die Phenazinkondensation des sicherlich zuerst entstehenden Dibiphenylhydroxylamins



mit geringerer Reaktionsgeschwindigkeit nebenher läuft. Man könnte aber auch daran denken, daß der Phenazinkörper sekundär aus dem Tetrabiphenylhydrazin hervorgegangen sei, und zwar auf Grund der auch bei gewöhnlicher Temperatur wohl in ganz geringem Umfang stattfindenden Dissoziation zu Dibiphenylstickstoff. Aus seiner weiteren Umwandlung sind, wie in der ersten Abhandlung ausgeführt ist, *Biphenoperazin* und *Dibiphenylamin* zu erwarten. Diese Art der Entstehung des gelben Phenazinkörpers gewinnt dadurch sehr an Wahrscheinlichkeit, daß auch aus einer Acetonlösung von *reinem* Tetrabiphenylhydrazin nach dreimonatlichem Stehen im Dunkeln Biphenoperazin erhalten werden konnte. Auch dieses Perazin gibt mit Salzsäure ein prächtig violettes Chlorhydrat.

Den oben angeführten Produkten der Chlorwasserstoffspaltung reiht sich als viertes noch ein stabiles Isomeres vom Tetra-biphenylhydrazin an, das wahrscheinlich aus einer Semidinumlagerung hervorgegangen ist. Näheres darüber findet man im experimentellen Teil.

Die Einwirkung von Brom auf Tetrabiphenylhydrazin führt über ein dunkelgrünes unbeständiges Additionsprodukt zur glatten Spaltung in *Dibiphenylamin* und *Dibromdibiphenylamin*.

Experimenteller Teil.*p*-Dibiphenylamin,

21,6 g *p*-Jodbiphenyl, 16,3 g *p*-Acetylamidobiphenyl 5,3 g Kaliumcarbonat, 0,5 g Kupferbronze, etwas Jod und Jodkalium werden in 160 ccm Nitrobenzol 24 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Dann wird das Lösungsmittel mit Wasserdampf abgetrieben, der bald krystallinisch erstarrende Rückstand getrocknet und durch Auskochen mit Benzol vom Anorganischen getrennt. Aus der eingeeengten Benzollösung krystallisiert die Acetylverbindung des Dibiphenylamins in genügend reinem Zustand aus. Die aus mehreren Ansätzen erhaltene fein gepulverte Substanz wurde zu je 25 g mit alkoholischer Kalilauge verseift und zwar durch Eintragen in die Lösung von 30 g Stangenkali in 150 ccm Äthylalkohol. Da die Acetylverbindung in Alkohol sehr schwer löslich ist, muß man durch häufiges Umschütteln für möglichst innige Berührung sorgen. Nach zweistündigem Kochen unter Rückfluß ist die Verseifung beendet; das ebenfalls sehr schwer lösliche Amin findet sich in blättrigen Krystallen in der Lösung. Ausbeute 15—18 g. Zur Reinigung wird aus siedendem Benzol oder Xylol umkrystallisiert. Schöne perlmutterglänzende Blätter, denen aber stets eine geringe bräunlichgelbe Farbe anhaftet; bei den Spaltungen des Tetra-biphenylhydrazins haben wir dagegen das Dibiphenylamin vollkommen farblos erhalten. Schmelzp. 209°. Die Löslichkeit ist sehr gering in Alkohol, Eisessig und auch in Äther, größer in den aromatischen Kohlenwasserstoffen und Aceton, namentlich in der Wärme, bedeutend in Chloroform.

0,1408 g gaben 0,4639 CO₂ und 0,0770 H₂O.

0,1274 g „ 5,0 ccm Stickgas bei 16° und 715 mm Druck.

	Ber. für C ₂₄ H ₁₈ N	Gef.
C	89,72	89,86
H	5,92	6,12
N	4,36	4,35

p-Dibiphenylamin gibt nicht, wie Diphenylamin, mit ätherischer Salzsäure die sofortige Fällung des Chlorhydrats; erst nach einigem Stehen krystallisiert das Salz in langen Prismen aus. Die (farbloße) Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Nitrit braunrot, beim Stehen grün.

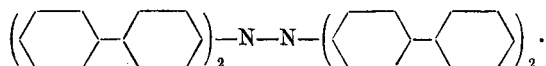
Das Nitrosamin ist bei der geringen Löslichkeit der Base in den dazu geeigneten Lösungsmitteln unbequem darzustellen. Man kühlt die heiß gesättigte Eisessiglösung rasch ab und setzt noch in der Wärme, ehe die Base auskrystallisiert, etwa die doppelte Menge einer konz. Natriumnitritlösung zu. Aus der roten Lösung, der man bis zur beginnenden Trübung Wasser zugibt, krystallisiert das Nitrosamin in beinahe theoretischer Menge aus. Aus Benzol gelbe Nadeln vom Zersetzungspunkt 172° .

0,1437 g gaben 10,4 ccm Stickgas bei 21° und 717 mm Druck.

Ber. für $C_{24}H_{18}ON_2$		Gef.
N	8,00	7,91

Die Substanz mußte vor der Verbrennung längere Zeit bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden. Sie spaltet, wie die in der ersten Abhandlung erwähnten Nitrosamine, beim Erhitzen ebenfalls Stickoxyd ab, und zwar gaben 0,3386 g in Eisessig nach 25 Minuten 22 ccm = 94 Proz. der Theorie; im Rückstand krystallisierte viel Dibiphenylamin aus.

Tetra-biphenylhydrazin,



20 g Dibiphenylamin werden in der Wärme in so viel reinem Aceton gelöst, daß beim Abkühlen keine Krystallisation erfolgt (etwa 750 ccm). Man kühlt nun auf 10° ab und setzt hierauf die berechnete Menge (3,4 g) *feinst* gepulverten Permanganats portionenweise unter Schütteln zu; die Temperatur wird auf etwa 10° gehalten. Nachdem alles Permanganat verbraucht ist,

bringt man noch mit der Hälfte der angegebenen Menge einige Stunden auf die Schüttelmaschine. Die Chamäleonfarbe bleibt jetzt bestehen; man bringt sie durch einige Tropfen Formaldehyd zum Verschwinden, saugt vom Braunstein ab und destilliert auf dem Dampfbad das Aceton aus der gelbroten Lösung fast vollständig weg; das letzte Viertel muß im Vakuum entfernt werden. Der zurückbleibende Sirup wird in möglichst wenig Äther aufgenommen, von Ungelöstem filtriert man ab und erhält dann beim Verdunsten der Ätherlösung in offener Schale das Hydrazin meist krystallisiert, bisweilen aber auch noch als Harz. Zur Reinigung löst man in wenig Benzol und versetzt mit so viel absolutem Alkohol, daß eben keine Trübung auftritt. Beim Stehen krystallisiert dann das Hydrazin in zusammenhängenden, noch bräunlichen Krusten aus, die ihre Farbe erst durch häufige Wiederholung dieser Prozedur verlieren. Durch Zufügen von mehr Alkohol zur Mutterlauge, schließlich auch durch Abdampfen der Lösungsmittel im Vakuum läßt sich die Ausbeute steigern. Man erhält im ganzen 16 g krystallisierte Substanz = 80 Proz. der Theorie. Die Krystallisationsgeschwindigkeit des Hydrazins ist äußerst gering (auch nach dem Impfen), worauf bei der Darstellung zu achten ist. Der Schmelzpunkt des reinen Präparats liegt bei 165°.

0,2067 g gaben 0,6842 CO₂ und 0,1044 H₂O.

0,2483 g „ 10,0 ccm Stickgas bei 21° und 719 mm Druck.

Ber. für C₄₈H₃₆N₂

Gef.

C	90,00	90,27
H	5,63	5,65
N	4,38	4,41

Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, ziemlich leicht in Äther, sehr schwer in Alkohol und Eisessig. Durch Eisessig wird das Tetrabiphenylhydrazin leicht verändert; man hat in der intensiv violetten Färbung, die beim Erwärmen damit auftritt, einen sehr empfindlichen Nachweis für das Hydrazin. Beim Erwärmen der Xylollösung tritt anfangs eine rein gelbe,

rasch nach braun hin umschlagende Färbung auf, die nach dem früher Dargelegten dem Dibiphenylstickstoff zukommen dürfte. Indessen ist die Neigung zur Dissoziation hier, wie schon erwähnt, geringer als beim Tetraphenylhydrazin, wie vergleichende Versuche in siedendem Toluol dartaten. Während dort schon nach 30 Minuten kein Tetraphenylhydrazin mehr nachzuweisen ist, ist es hier noch nach einstündigem Kochen vorhanden (erkannt an den Reaktionen mit Eisessig und mit Chlorwasserstoff). Immerhin tritt auch hier die Spaltung ziemlich rasch in Erscheinung; man kann sie an dem typischen Umwandlungsprodukt des Diarylstickstoffs, am Auftreten des *Diarylamins* erkennen, das, hier schwerer löslich als das Hydrazin, nach kurzem Kochen einer Xylollösung von letzterem, beim Erkalten sofort auskrystallisiert.

Das *Biphenoperazin*, das zu erwartende zweite Spaltungsstück, entsteht unter diesen Bedingungen der Spaltung nicht. Wir fanden diese Substanz in einer Mutterlauge von der Darstellung des Hydrazins vor, die während der Sommerferien gestanden hatte, als dunkelgelbe Krystallisation die Gefäßwand bedeckend. Aus heißem Xylol wurde sie in schönen Nadelchen von sehr geringer Löslichkeit erhalten. Der Schmelzpunkt liegt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 325—330°.

0,0649 g gaben 0,2160 CO₂ und 0,0334 H₂O.

	Ber. für C ₄₈ H ₃₄ N ₂	Gef.
C	90,77	90,28
H	5,76	5,83

Beim Stehen der Lösung mit ätherischer Salzsäure krystallisiert das violette Chlorhydrat in breiten Nadeln aus; dagegen wird beim Erhitzen mit Eisessig kein Perazoniumsalz gebildet. Über die Bildung des Perazins aus der chlorhaltigen Verbindung vgl. im folgenden Abschnitt.

Die Spaltung des Tetrabiphenylhydrazins durch Chlorwasserstoff.

Gibt man zu der mit etwas Gasolin oder Chloroform versetzten Lösung des Hydrazins in Benzol unter starker

Kühlung ätherische Salzsäure, so tritt so gut wie gar keine Färbung auf; der Umlagerungsprozeß, der die Salz- bildung ermöglicht, tritt demnach bei tiefer Temperatur nur langsam ein. Dagegen fällt bei etwa 10° das grüne Chlorhydrat sofort in Flocken aus. Um nachzuweisen, daß dieses primäre, sehr empfindliche Salz vom nicht gespaltenen Hydrazin abstammt und um gleichzeitig die Menge des aufgenommenen Chlorwasserstoffs zu bestimmen, wurden 3 g vom Hydrazin in 20 ccm Benzol gelöst und zu dieser Lösung 10 ccm einer etwa 8 prozentigen ätherischen Salzsäure ziemlich rasch zugetropft. Das grüne Chlorhydrat fällt erst flockig aus und setzt sich dann schmierig am Boden ab. Das Verhältnis Hydrazin — HCl wurde nun in der Weise bestimmt, daß die überstehende Lösung so rasch wie möglich abgegossen, der Bodenkörper zweimal mit Benzol-Äther gewaschen und dann mit einer Lösung von Natrium in Alkohol verrieben wurde; die letzten Operationen geschahen unter Kühlung. Schließlich wurde mit Äther und Wasser durchgeschüttelt und so die Abtrennung vom regenerierten Hydrazin bewirkt. Die wäßrige Lösung gab 0,1400 g AgCl, der Äther enthielt nach dem Abdampfen und Trocknen im Vakuum 0,3895 g organische Substanz, die beim Behandeln mit Benzol-Alkohol krystallisierte, alle Eigenschaften des Tetrabiphenylhydrazins besaß und nach wiederholter Krystallisation bei 159° schmolz.

Bei der Zersetzlichkeit des grünen Chlorhydrats und bei den Mängeln der Methode war ein scharfes Resultat nicht zu erwarten. Immerhin zeigt das Verhältnis zwischen gefundenem Chlorwasserstoff und Tetrabiphenylhydrazin, daß 2 Mol. HCl angelagert sind. Für 0,3895 g gef. 0,037 HCl, ber. 0,044 g.

Für die Ausführung der vollständigen Spaltung wurde das Hydrazin in Portionen von 5 g, gelöst in 25 g Benzol, unter gelinder Kühlung ziemlich rasch mit 30 ccm 15prozentiger ätherischer Salzsäure versetzt. Nach wenigen Stunden findet man die dunkelgrüne

Fällung des Chlorhydrats vollkommen umgewandelt in glänzende, violette Krystallaggregate. Man saugt ab und behandelt Rückstand und Filtrat getrennt. Der Rückstand besteht im wesentlichen aus salzsaurem Dibiphenylamin und aus dem *violetten Chlorid* des *Dichlorbiphenoperazoniums* (vgl. oben); daneben findet sich das *Isomere vom Tetrabiphenylhydrazin* und *Chlordibiphenylamin*. Wir besprechen zuerst die Isolierung des Phenazinkörpers. Die violetten Krystalle geben beim Auskochen mit Alkohol das farbige Salz ab. Die rotviolette Lösung wird mit wenig Ammoniak oder alkoholischem Kali versetzt, bis die Farbe in orange umschlägt und das gelbe Dichlorphenazin sich ausscheidet. Man filtriert es ab (0,5 g), wäscht mit Alkohol und Wasser und krystallisiert aus siedendem Xylol um. Gelbe Nadelchen, die sich im Schmelzpunktsröhrchen bei 380° noch nicht sichtlich verändern. Die Lösung in Xylol zeigt schwache grünliche Fluorescenz.

0,0641 g gaben 0,0261 AgCl.

Ber. für $C_{48}H_{32}N_2Cl_2$

Gef.

Cl

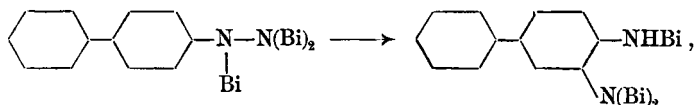
10,04

10,03

Die Konstitution der chlorhaltigen Verbindung geht mit Sicherheit daraus hervor, daß sie bei der Reduktion mit Natrium in das oben beschriebene chlorfreie Biphenoperazin übergeht. 0,2 g der reinen Substanz wurden, in 5 ccm Xylol gelöst, unter Zusatz von Amylalkohol 8 Stunden lang mit einem Überschuß von Natrium am Rückflußkühler gekocht. Nach Zerstörung des überschüssigen Natriums wurden die Lösungsmittel mit Wasserdampf abgeblasen, hierauf krystallisiert man den mit Alkohol gewaschenen gelben Rückstand aus Xylol um. Die Substanz war jetzt chlorfrei und schmolz, wie die Mischprobe mit einem Kontrollpräparat, bei 230° .

Versetzt man die Xylollösung des Dichlorphenazins mit ätherischer Salzsäure, so erhält man nach einigem Stehen (über Nacht) die prächtigen bronzeglänzenden Krystalle des violetten Chlorhydrats; Wasser muß hier-

bei ausgeschlossen werden. — Die beiden anderen Körper, die noch bei der Chlorwasserstoffsplaltung des Tetrabiphenylhydrazins entstehen, sind das schon mehrfach erwähnte Isomere, dem jedenfalls die Konstitution eines *o*-Biphenylamino-tribiphenylamins zukommt



und *o*-Chlordibiphenylamin. Ihre Reindarstellung bildete eine höchst umständliche und zeitraubende Aufgabe. Man gewinnt die erste der beiden Verbindungen am besten aus der ersten Mutterlauge von der Chlorwasserstoffsplaltung, die mit Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und eingedampft einen krystallinischen Rückstand gibt. Zur Entfernung des chlorierten Amins wird dieser Rückstand von mehreren Splaltungen mit kaltem Aceton behandelt. Das Unlösliche besteht aus der in Frage kommenden Verbindung, vermischt mit viel Dibiphenylamin, das sich als schwer abtrennbarer Gemengteil in allen Phasen der Operation vorfindet. Zur Trennung kann man die größere Löslichkeit des Dibiphenylamins in warmem Benzol benützen. Das schwerer Lösliche liefert schließlich, aus heißem Xylol umkrystallisiert, farblose und chlorfreie filzige Nadeln der reinen Verbindung. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 275°. Mit Eisenchlorid oder noch deutlicher mit Brom gibt sie eine intensiv grüne Färbung.

0,0966 g gaben 0,3195 CO₂ und 0,0491 H₂O.

0,0648 g „ 2,62 ccm Stickgas bei 14,5° und 713 mm Druck.

	Ber. für C ₄₃ H ₃₈ N ₂	Gef.
C	90,00	90,20
H	5,63	5,69
N	4,38	4,49

Die Substanz ist in den üblichen Lösungsmitteln meist sehr schwer löslich.

Das *Chlordibiphenylamin* ist der am leichtesten lösliche unter den hier vorkommenden Körpern und findet

sich daher in den letzten Mutterlaugen vor; seine Abtrennung und Reindarstellung geschah nach dem Prinzip, daß alle Laugen eingedampft, die Rückstände in wenig Benzol aufgenommen und durch Zusatz von Alkohol sukzessive von den schwerer löslichen Beimengungen befreit wurden. Nachdem dies 3—4 mal wiederholt war, wurde aus heißem Alkohol fraktioniert umkrystallisiert, in dem das chlorhaltige Amin sich ziemlich gut löst.

Indem nur die reinsten Krystallisationen verwendet wurden, kam bei wiederholter Krystallisation ein Präparat heraus, das seinen Schmelzpunkt nicht weiter änderte, unter dem Mikroskop einheitlich war und den richtigen Chlorgehalt hatte. Schwere, farblose, undurchsichtige, krümelige Krystalle von unvollkommener Ausbildung. Die Substanz schmilzt bei 119° zu einer trüben Schmelze, die bei 130° klar wird.

0,0776 g gaben 0,0310 AgCl.

0,0440 g „ 1,58 ccm Stickgas bei 18° und 715 mm Druck.

Ber. für $C_{24}H_{18}NCl$

Gef.

Cl	9,99	9,88
----	------	------

N	3,95	3,95
---	------	------

Das Chlordibiphenylamin findet sich unter den Spaltungsprodukten zum Teil auch bei den Krystallen ausgeschieden und kommt von da beim Auskochen mit Alkohol in die Lösung, aus der es nach Abscheidung des Dichlorphenazins auf dem beschriebenen langwierigen Weg von seinen Begleitern getrennt werden kann.

Tetrabiphenylhydrazin und Brom.

Auch mit Brom entsteht in der ersten Phase ein unbeständiges, dunkelgrünes Bromid. Es fällt aus, wenn man zur gut gekühlten Benzollösung des Hydrazins (1 g) langsam die nötige Menge Brom (0,4 g) in Chloroform tropfen läßt. Nach einigem Stehen schlägt die Farbe in violett um, schließlich verblaßt auch diese Farbe, und die nur mehr schwach gefärbte Lösung enthält neben wenig Dibiphenylamin das doppelt bromierte Dibiphenylamin.

Die Reaktion verläuft in der äußeren Erscheinung wie auch in der Natur der Endprodukte ganz ähnlich wie beim Tetratolylhydrazin.¹⁾ Zur Trennung der beiden Reaktionsprodukte wird die mit Wasser ausgeschüttelte Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand durch zweimaliges Umkrystallisieren aus wenig Benzol von dem schwerer löslichen Dibiphenylamin befreit. Der Inhalt der Mutterlaugen liefert nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol das bromierte Amin in langen glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 151°.

0,1040 g gaben 0,0814 AgBr.

Ber. für C₂₄H₁₇NBr₂

Br

33,40

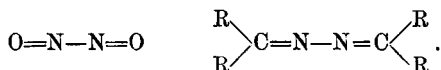
Gef.

33,31

Über die Festigkeit der Stickstoffbindung in den Ketazinen;

von H. Wieland und A. Roseeu.

Dem Stickoxyd, in seiner bimolekularen Form gedacht, stehen die Ketazine strukturell besonders nahe, weil in ihnen die beiden Stickstoffatome ebenfalls mit zweiwertigen Resten verbunden sind.



Man hätte deshalb denken können, daß hier die Dissoziation am Stickstoff besonders leicht erfolge. In Wirklichkeit sind aber nach den Untersuchungen von Curtius und seinen Schülern die Ketazine sehr beständige Verbindungen, die nach der Beschreibung in keiner Weise den ditertiären Hydrazinen ähnlich sind. Wir haben von den oben angedeuteten Gesichtspunkten aus

¹⁾ Siehe Ber. d. d. chem. Ges. 40, 4266 (1907).