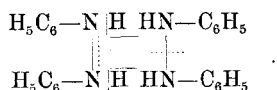


beschleunigt — seinen gesättigten Endzustand erreicht. Auch die Disproportionierung des *Hydrazobenzols* bei höherer Temperatur — in Azobenzol und Anilin — erfolgt nicht auf Grund einer Spaltung in die freien Radikale $2\text{C}_5\text{C}_6\text{.NH}$, die sich ja in Anilin $\text{H}_5\text{C}_6\text{.NH}_2$ und $\text{C}_5\text{H}_6\text{.N} = \frac{(\text{Azobenzol})}{2}$ umsetzen könnten. Die Reaktion wird vielmehr durch den hohen Wasserstoffdruck des Hydrazobenzols veranlaßt, der zu der *intermolekularen* Reduktion



führt.

Versuche, auch nur Andeutungen einer Radikaldissoziation beim Hydrazobenzol zu beobachten, haben denn auch zu keinerlei positiven Ergebnissen geführt. So blieb die Substanz, 6 Stunden in siedendem Xylol mit Stickoxyd behandelt, so gut wie ganz unverändert. Phenol, das bei der Reaktion $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH} + \text{NO}$ neben Stickstoff zu erwarten gewesen wäre, war nicht in Spuren anzutreffen.

Die Dissoziation der Tetrazene.

Zur Kenntnis der gemischt-aromatischen ditertiären Hydrazine (XI);

von H. Wieland und H. Fressel.

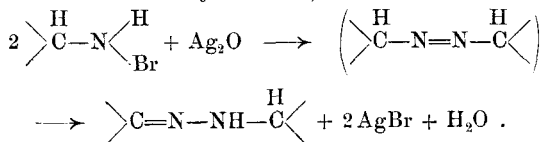
Die Methylierung des Hydrazins bleibt bekanntlich nach Einführung von drei Methylgruppen beim quartären Hydrazoniumsalz, $\text{J}(\text{CH}_3)_3\text{.N.NH}_2$, stehen. Für die Darstellung der einfachen Tetraalkylhydrazine kommt daher diese Reaktion nicht in Betracht. Willstätter und Kahn¹⁾ haben versucht, die sekundären Chloramine zur

¹⁾ Dissertation von Kahn, München 1904, S. 85.

Hydrazinsynthese heranzuziehen, nach Art der Wurtz-Fittigschen Reaktion

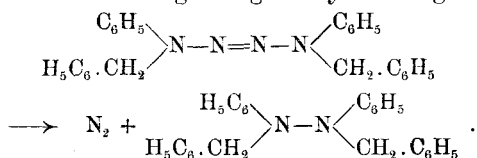


nachdem, wohl zum erstenmal, Kijner die Möglichkeit einer derartigen Stickstoffpaarung dargetan hatte.¹⁾ Kijner erhielt durch Einwirkung von Silberoxyd auf primäre Bromamine Hydrazone, wohl nach dem Schema



Bei den Versuchen von Willstätter und Kahn fand dagegen keine Hydrazinsynthese statt; vielmehr wurde aus Dimethylchloramin in überraschender und nicht zu erklärender Weise Tetramethyl-methyldiamin, $\text{H}_2\text{C}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$, erhalten.

Vor mehreren Jahren haben dann Franzen und Zimmermann²⁾ angegeben, sie seien durch Herausspaltung des Azostickstoffs aus einem gemischt-aliphatischen *Tetrazen* zu dem dazu gehörigen Hydrazin gekommen.



Wir werden zeigen, daß ihre Angaben über das symmetrische Diphenyl-dibenzylhydrazin, das sie erhalten haben wollen, irrtümlich sind. Immerhin ist die Methode im Prinzip brauchbar und hat sich z. B. zur Überführung von *Tetratolyltetrazen* in *Tetratolyldiazin* verwenden lassen.³⁾ Sie schien auch günstige Aussichten in der aliphatischen Reihe zu bieten. Die große Beständigkeit der aliphatischen Tetrazene, die teilweise unzersetzt

¹⁾ Vgl. z. B. Journ. prakt. Chem. **52**, 424 (1895); **64**, 125 (1901).

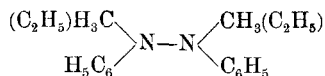
²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2566 (1906).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3506 (1908).

destillieren, brachte die ersten Schwierigkeiten. Man mußte im Falle des Tetraäthyl-tetrazens stundenlang unter Rückfluß kochen, um den Azostickstoff völlig zu eliminieren, und dabei bestand naturgemäß die Gefahr, daß das Hydrazin, sofern es nicht sehr stabil war, sich zersetzte. Es wurden denn auch bei allen Versuchen, die sich auf Tetraäthyl-, Dipiperyl- und Tetrabenzyl-tetrazen erstreckten, nur das sekundäre Amin und die Schiffsche Base, niemals aber etwas vom ditertiären Hydrazin gefunden. Wie in der einleitenden Abhandlung auseinander-gesetzt ist, sind diese Befunde, ohne daß zu den hypothe-tischen Hydrazinen eine Beziehung gesucht wird, aus dem raschen Zerfall der Dialkylstickstoff-Radikale zu deuten. Der gleiche Zerfall erfolgte, auch ohne daß nebenbei Poly-merisation zum Hydrazin zu konstatieren war, als die Radikale nach dem Prinzip des Willstätterschen Ge-dankengangs unter mehrfacher Änderung der Versuchs-bedingungen in Freiheit gesetzt wurden. Es ist nun von Bedeutung, daß auch in der aliphatischen Reihe, ebenso wie dies früher für den Diphenylstickstoff (aus Tetraphenylhydrazin) möglich war, die freien Radikale direkt festgehalten werden konnten, als man die Disso-ziation der Tetrazene in einer Stickoxydatmosphäre vor sich gehen ließ. Dabei wurde der Diäthylstickstoff in nicht unerheblicher Menge in Form des kaum disso-ziierenden Nitrosamins aus der Reaktion herausgenommen.

$$(RR)N-N=N-N(RR) \rightarrow N_2 + 2(RR)N + 2NO \rightarrow 2(RR)N-NO.$$

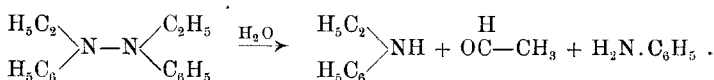
Von den gemischt-aromatischen Tetrazenen aus ist dagegen die Darstellung der symmetrisch ditertiären Hydrazine geglückt. Wir können diese Gruppe durch Beschreibung von *Dimethyl-* und *Diäthyl-diphenylhydrazin*



charakterisieren. Hier war der Synthese günstig einmal die größere Dissoziationsspannung und der darum leichtere Zerfall der Tetrazene, und die offenbar größere Halt-

barkeit der Radikale, die wohl dem eingetretenen Benzolkern zu danken ist. Die beiden Hydrazine sind als Öle erhalten worden, die im Hochvakuum zum Teil unzersetzt destilliert werden können. Da sie bei der Siedetemperatur (etwa 140°) schon merklich in die freien Radikale gespalten sind, findet bei jeder wiederholten Destillation eine teilweise Zersetzung statt. Dabei entsteht durch Disproportionierung z. B. aus Äthylphenylstickstoff (2 Mol.) Äthylanilin und Äthylidenanilin. Die Gewinnung von Dibenzyl-diphenylhydrazin ist, wie oben erwähnt, auf diesem Wege nicht gelungen, da hier der Siedepunkt für die einzig mögliche Art der Isolierung, die Destillation, zu hoch liegt. Auch im Hochvakuum geht nur das dem Hydrazin in der Zusammensetzung gleiche Gemenge von Benzyl- und Benzalanilin über, wie sich einwandfrei aus der Molekulargewichtsbestimmung des Destillats ergab.

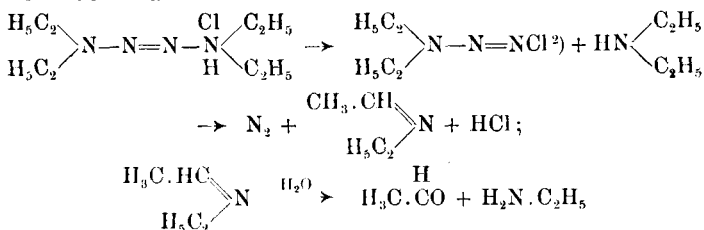
Die gemischten ditertiären Hydrazine zeigen große Ähnlichkeit mit ihren Verwandten aus der rein aromatischen Reihe. Sie sind in siedender Xylollösung teilweise dissoziiert, und man kann, wie dort, das freie Radikal mit Stickoxyd zum Nitrosamin kombinieren. Weiter teilen sie mit jenen die große Empfindlichkeit gegenüber Säuren. Dabei werden sie an der Stickstoffbindung gespalten in die Teile: sekundäres Amin, Aldehyd und primäres Amin.



Wir halten diese Spaltung nicht für eine direkte Hydrolyse, die an sich sekundäres Amin und β, β -disubstituiertes Hydroxylamin ergeben würde. Solche Hydroxylamine zerfallen nach den Erfahrungen des Einen von uns *nicht* spontan unter Wasserabspaltung in Schiffsche Basen (die dann weiter hydrolysiert würden). Der Zerfall dieser Hydrazine, der seine Triebkraft naturgemäß aus dem losen Zusammenhalt der Stickstoffatome holt, wird daher wohl von einem labilen Salz aus

erfolgen. So ist ja in der III. und IV. Mitteilung scharf bewiesen worden, daß der Säurespaltung der Tetraarylhyaazine stets die Bildung eines (isolierbaren) tief-farbigem, ohne Zweifel chinoiden Salzes vorher geht.

Bei der Spaltung der Tetrazene durch Säuren hat Emil Fischer¹⁾ die gleichen Reaktionsprodukte erhalten; Tetrazene und Hydrazone reagieren daher gleichartig. Auch hier geht der Spaltung Salzbildung voran, und nur salzbildende Tetrazene werden durch Säure zerlegt. Die ziemlich stark basischen aliphatischen Tetrazene bilden nach E. Fischer normale, durch Wasser nicht hydrolysierbare Salze, die beim Erwärmen ihrer Lösung im obigen Sinn zerfallen. Die Reaktion, die wohl nach dem Schema

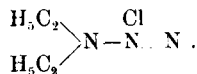


erfolgt, erinnert an den Hofmannschen Abbau quartärer Ammoniumverbindungen, daneben natürlich auch an den Zerfall der Diazokörper. Die aromatischen Tetrazene, die direkt nicht mehr Salze bilden können, werden durch starke Säuren (Chlorwasserstoff) zuerst in tieffarbige, jedenfalls auch chinoide Salze umgelagert, die dann zerfallen. Das Tetrazen des Carbazols, das auch kein derartiges Salz zu bilden vermag, wird unter gewöhnlichen Verhältnissen von Säuren überhaupt nicht angegriffen.

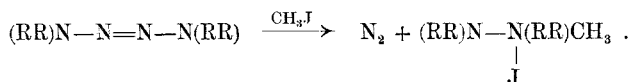
Eng verwandt mit der behandelten Säurereaktion der Tetrazene ist die mit Jodmethy. Wir haben sie

¹⁾ Diese Annalen 199, 324 (1879).

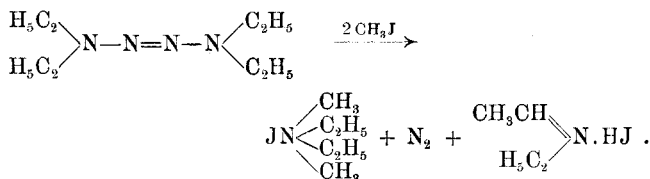
²⁾ oder



untersucht, weil sie schon bei tiefen Temperaturen verläuft und so einige Aussicht bot, durch folgenden Verlauf in die Hydrazinreihe zu führen.



Eine Ätherlösung von Tetraäthyltetrazen braust schon unter 0° mit Jodmethyl auf; der Azostickstoff wird frei. Jedoch entsteht kein Produkt mit gepaartem Stickstoff, sondern neben Schiffscher Base das quartäre Ammoniumsalz.



Diese Reaktion wurde am Tetrabenzyl- und am Dipiperyltetrazen ausführlich studiert. Der Verlauf der Einwirkung von Jodmethyl auf die Tetrazone bestätigt den für die Säurespaltung angenommenen Reaktionsverlauf; das in der ersten Phase abgespaltene tertiäre Amin nimmt ein zweites Molekül Jodmethyl auf. Die rein aromatischen Tetrazone, wie Tetraphenyltetrazen, können durch Jodmethyl nicht zu chinoiden Salzen umgelagert werden. Sie werden demgemäß selbst in der Wärme nicht davon angegriffen.

Experimenteller Teil.

I. Die Tetrazone.

Tetraäthyltetrazen, $(\text{H}_5\text{C}_2)_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Die Darstellung geschah nach den Angaben von Emil Fischer¹⁾ durch Oxydation des asymmetrischen Diäthylhydrazins mit Quecksilberoxyd unter starker Kühlung. Da die Abtrennung des Öls vom Wasser

¹⁾ Diese Annalen **199**, 320 (1879).

schlecht auszuführen ist, wurde erst vom Quecksilberoxyd auf gehärtetem Filter abgesaugt und der Niederschlag, wie dies auch E. Fischer angibt, mit Alkohol einige Male gewaschen. Das wäßrig-alkoholische Filtrat, von dem man bei Darstellung größerer Mengen das oben auf schwimmende Tetrazen zuerst abhebt, wird mit Kochsalz versetzt und öfters ausgeäthert. Die in reinem Äther sehr schwer lösliche Base wird so bei Gegenwart von Alkohol nach und nach aufgenommen. Nach dem Trocknen und Destillieren im Vakuum wird Tetraäthyltetrazen als farbloses Öl vom Siedep. 79° (unter 12 mm Druck) vollkommen rein erhalten.

0,1455 g gaben 43,1 ccm Stickgas bei 18° und 722 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{20}N_4$	Gef.
N	32,54	32,47

E. Fischer, der die Verbindung nur als Rohprodukt erhalten hat, beschreibt sie als „lauchartig riechende Flüssigkeit“. Diesen Geruch besitzt das Tetrazen nur, wenn es auf dem beschriebenen Weg dargestellt ist. Wie wir fanden, entsteht es aber auch, in nicht geringer Menge, schon bei der Reduktion des Diäthylnitrosamins neben dem Diäthylhydrazin. Es geht dort bei der Destillation der Hydrazinbase als erster, wasserunlöslicher Bestandteil gemeinsam mit *Acetaldehyd-diäthylhydrazon* — der hierzu notwendige Aldehyd entstammt teilweise gespaltenem Tetrazen — über und kann durch doppelte Destillation leicht gereinigt werden. Siedepunkt wie oben.

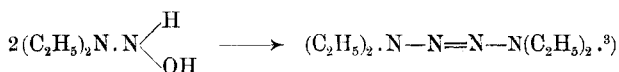
0,1057 g gaben 30,8 ccm Stickgas bei 18° und 722 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{20}N_4$	Gef.
N	32,54	32,47

Ein derartiges Präparat besitzt einen angenehmen, kaum basischen, minzenartigen Geruch; der widrige des durch Oxydation gebildeten Tetrazens rührt von einer flüchtigen Quecksilberverbindung her, die ja leicht als Nebenprodukt entstehen kann. Ihre höchst unangenehme,

physiologische Wirkung haben wir zur Genüge kennen gelernt.¹⁾

Die Bildung eines Tetrazens bei der Reduktion des Nitrosamins ist nicht neu. Knorr hat sie schon beim Nitrosopiperidin beobachtet.²⁾ Es ist nicht anzunehmen, daß die Tetrazene hierbei die Zwischenprodukte für die Hydrazine bilden, also zu ihnen weiter reduziert werden, sondern man wird sie für das Produkt einer Wasserabspaltung aus dem im Gange der Reduktion auftretenden *Oxyhydrazin* anzu sehen haben.



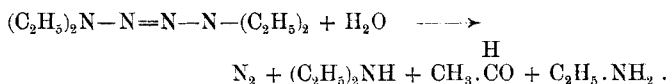
Tetraäthyltetrazen löst sich in verdünnten Säuren in der Kälte unverändert; beim Erwärmen (in 7 proz. Salzsäure) zerfällt das gelöste Salz bei etwa 70° in Stick-

¹⁾ Eine feste, krystallisierte Quecksilberverbindung haben wir bei allen Destillationen im Rückstand isolieren können, prächtige, perlmutterglänzende Blätter vom Schmelzp. 191°. Der Körper ist unlöslich in Wasser, in Säuren und Basen, selbst beim Erhitzen; von Äther wird er kaum, leichter von heißem Alkohol und gut von Chloroform aufgenommen. Er ist ohne jede Zersetzung sublimierbar und schon bei Zimmertemperatur mit entsetzlichem Geruch teilweise flüchtig. Die Analysen von zwei Präparaten verschiedener Herstellung gaben 61,6 und 62,0 Proz. Hg, 9,92 und 9,49 Proz. C, 2,23 und 2,03 Proz. H, außerdem zu unserer Überraschung etwa 15 Proz. Chlor. Das Chlor kann entweder beim Aussalzen der Lösung oder, wahrscheinlicher, beim Trocknen des Äthers mit Chlorealcium in die Verbindung hinein gekommen sein. Leider hat uns der spärliche Anfall an diesem recht merkwürdigen Nebenprodukt von seiner weiteren Aufklärung abgehalten.

²⁾ Diese *Annalen* **221**, 299 (1893). Auch andere Nitrosamine scheinen nebenbei Tetrazene zu liefern, die aber durch die Essigsäure bei zu hoher Reduktionstemperatur in sekundäres und primäres Amin und in *Aldehyd* gespalten werden. Der Aldehyd wird als Hydrazon festgehalten. So isolierten Busch und Weiß [*Ber. d. d. chem. Ges.* **33**, 2702 (1900)] bei der Reduktion von Dibenzyl-nitrosamin *Benzal-dibenzylhydrazon*, bei der Reduktion von Benzylphenylnitrosamin entsteht neben dem Hydrazin *Benzyliden-benzylphenylhydrazon*.

³⁾ Vgl. dazu Angeli u. Castellana, *R.A.L.* **14**, I, 272 (1905).

stoff, Diäthylamin, Acetaldehyd und Äthylamin¹⁾ nach der Gleichung



Jodmethyl reagiert selbst bei Eiskühlung sehr lebhaft mit der Chloroformlösung des Tetrazens unter Stickstoffentwicklung. Die genaue Untersuchung dieser Reaktion wurde an den leichter zugänglichen Tetrazenen der Benzyl- und Piperidinreihe angestellt.

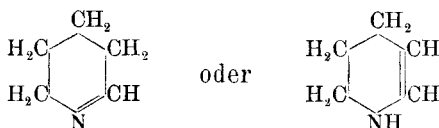
Die Zersetzung des Tetraäthyltetrazens beim Erhitzen geht langsam vor sich, da die Base auch unter gewöhnlichem Druck teilweise ohne Veränderung siedet (bei etwa 140°). Längeres Kochen am Rückflußkühler führt nicht zum Ziel, weil die entstehenden niedrig siedenden Spaltstücke schnell die Temperatur herabdrücken. Wir haben deshalb einen am Kolben aufgeschmolzenen Dreikugelaufsatz benutzt und die Wärmezufuhr so reguliert, daß die Dämpfe bei 60—70° überdestillierten und dann im abwärts gerichteten Kühler kondensiert wurden. Etwa 80 Proz. von der Menge des angewandten Tetrazens gingen so über. Geringe Mengen unveränderten Tetrazens fanden sich auch hierbei noch in der Vorlage, nachgewiesen durch die Stickstoffentwicklung mit verdünnten Säuren; sie verschwanden aber vollständig nach wiederholter Destillation. Das zwischen 60—70° siedende Basengemisch verriet seinen Gehalt an Äthylidenäthylamin am Auftreten von Acetaldehyd, der beim Erwärmen mit Säuren freigemacht wurde. Er wurde am Geruch erkannt und nach dem Überdestillieren an seiner Reduktionswirkung gegenüber ammoniakalischer Silberlösung. Die physikalische Trennung dieser Base von Diäthylamin war bei der Nähe der Siedepunkte nicht durchführbar. Wir haben deshalb, nach dem Vorgang von Henry²⁾, an

¹⁾ E. Fischer, diese Annalen **199**, 324 (1879).

²⁾ Bull. Ac. roy. Belg. **1904**, 747.

Tetrahydropyridin. Wir haben mit Hilfe der Platinsalze die beiden Basen zu trennen versucht, dabei aber die zweite Base, deren Derivate wenig genau charakterisiert sind, nicht mit voller Sicherheit agnosziert.

Da das Tetrazen, wie auch Knorr beobachtete, zum Teil auch ohne Zersetzung destilliert werden kann, so mußte die Stickstoffabspaltung in ähnlicher Weise wie beim Tetraäthyltetrazen vorgenommen werden. In die Vorlage ließ man anfangs die Dämpfe bis zu 120° , später bis 170° übergehen. Bei der Fraktionierung wurde zuerst Piperidin mit dem richtigen Siedepunkt aufgefangen, dann aber stieg die Temperatur langsam höher bis gegen 170° , wie dies nach Wolffenstein¹⁾ für Tetrahydropyridin



charakteristisch ist.

Diese zweite Base besitzt den nach Wolffenstein für sie typischen Spermaeruch.

Dipiperyltetrazen und Jodmethyl.

1 Mol Tetrazen wird mit einem Überschuß von Jodmethyl (3 Mol) in ätherischer Lösung zusammengebracht. Die Reaktion setzt sofort ein, und nach einigen Stunden ist die Flüssigkeit von einer reichlichen dunkelgefärbten Krystallisation erfüllt. Man gießt den Äther ab, wäscht einige Male nach, nimmt dann in wenig Alkohol auf und bringt durch vorsichtigen Ätherzusatz zu erneuter Krystallisation. Schließlich wird noch einmal aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so das quartäre Piperidiniumsalz in farblosen, breiten Platten. Schmelzpt. 323° .

0,1150 g gaben 0,1122 AgJ.

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{NJ}$

Gef.

J

52,70

52,74

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 2782 (1892).

Das Salz stimmt nach Schmelzpunkt, Zusammensetzung und Eigenschaften mit dem von Wedekind und Oechslen¹⁾ beschriebenen *Dimethylpiperidiniumjodid* überein. Der braune, amorphe, jodhaltige Körper ist wahrscheinlich das Jodhydrat eines polymeren Tetrahydro-pyridins (Piperideins).

Tetrabenzyltetrazen.

Für die Gewinnung des asymmetrischen Dibenzylhydrazins haben wir uns der Vorschrift von Busch und Weiß²⁾ — Umsetzung von Benzylchlorid mit überschüssigem Hydrazinhydrat — bedient. Die Oxydation zum Tetrazen begegnete großen Schwierigkeiten, da auch nach den Angaben von Curtius und Franzen³⁾ bei Anwendung von Quecksilberoxyd nur spärliche Mengen vom Tetrazen zu erhalten waren, neben viel *Dibenzyl*, das Busch und Weiß vorher als Oxydationsprodukt beschrieben haben. Eine gute Ausbeute an Tetrazen erhielten wir bei Anwendung von Chinon als Oxydationsmittel.

Zu einer kalt gesättigten Lösung von 10 g Dibenzylhydrazin in Alkohol läßt man bei 0° eine ebenfalls eiskalte Lösung von 5 g Chinon in 100 ccm Alkohol unter Schütteln zutropfen. Nach erfolgter Zugabe hat sich das Tetrabenzyltetrazen in feinen Nadeln abgeschieden, die nach dem Umkrystallisieren aus möglichst wenig heißem Alkohol ein schönes, so gut wie farbloses Präparat bilden. Schmelzp. 98—99°. Die Ausbeute beträgt 6 g an *reiner* Substanz.

Tetrabenzyltetrazen ist gegen Wärme ähnlich beständig, wie seine beiden Vorläufer. In der Schmelze beginnt bei 128° die Stickstoffentwicklung.

Eine Lösung von 0,5 g in 5 ccm Xylol hatte erst nach vierstündigem Kochen ihren gesamten Azostickstoff abgegeben, nämlich 28,4 ccm (16° und 713 mm Druck).

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1076 (1902).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2701 (1900).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 558 (1901).

	Ber. für $C_{28}H_{28}N_4$	Gef.
N_2	6,67	6,29

Der gleiche Versuch wurde in größerem Maßstab bei sechsstündigem Kochen ausgeführt. Nachdem das Xylol im Vakuum verdampft war, wurde das braune Öl, das als Rückstand blieb, auf Tetrabenzylhydrazin untersucht. Es zeigte sich aber, daß nur seine Spaltstücke, Dibenzylamin und Benzylidenbenzylamin, da waren. Ein Tropfen des Öls gab auf dem Uhrglas mit verdünnter Salzsäure *sofort* die charakteristische Krystallisation des schwer löslichen Dibenzylaminchlorhydrats (Schmelzpunkt 254°), das gleiche Salz fiel auch momentan aus der Ätherlösung auf Zusatz von ätherischer Salzsäure. Die gleichzeitig vorhandene Schiff'sche Base wurde durch ihre Verseifungsprodukte, Benzaldehyd und Benzylamin, nachgewiesen, die beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure entstanden. Das Monobenzylamin wird neben Dibenzylamin leicht erkannt, wenn man die Salzlösung mit Alkali kocht. Benzylamin ist mit stark basischem Geruch leicht flüchtig und bräunt Curcumapapier kräftig.

Tetrabenzyltetrazen reagiert entsprechend seiner geringen Basizität — es wird von verdünnter Salzsäure nicht aufgenommen — mit Jodmethyl noch nicht bei gewöhnlicher Temperatur. Wir haben deshalb die Einwirkung in siedendem Benzol ausgeführt, und, um der völligen Umsetzung sicher zu sein, 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht (1 Mol Tetrazen und 3—4 Mol Jodmethyl). Die ausgeschiedenen Krystalle wurden, nachdem das Benzol im Vakuum abdestilliert war, in wenig Alkohol aufgenommen und vorsichtig mit absolutem Äther wieder krystallinisch gefällt. Anhaftende Schmierer wurden mit Alkohol-Äther (2:1) möglichst entfernt, und dann wurde das Salz aus Wasser umkrystallisiert. Schmelzp. 191° . Die Analyse zeigt, daß das noch nicht beschriebene *Dimethyldibenzylammoniumjodid* vorliegt.

0,1852 g gaben 0,3678 CO_2 und 0,0971 H_2O .

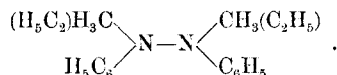
0,1936 g „ 7,4 ccm Stickgas bei 15° und 712 mm Druck.

0,1546 g „ 0,1025 AgJ.

	Ber. für $C_{16}H_{20}NJ$	Gef.
C	54,39	54,17
H	5,67	5,86
N	3,96	4,24
J	35,97	35,84

Nach der im theoretischen Teil gegebenen Reaktionsformel mußte neben dem quartären Salz Dibenzyljodamin $(H_5C_6.CH_2)_2.NJ$, oder, da dieses wohl nicht existenzfähig ist, das aus ihm leicht entstehende Benzylidenbenzylaminjodid entstanden sein. Neben einer schmierigen dunkelbraunen Substanz, die lose gebundenes Jod enthielt — wohl das Perjodid einer polymeren Base —, ließ sich auch die Schiffsche Base an ihren Spaltungsprodukten Benzaldehyd und Benzylamin nachweisen.

Dimethyl- und Diäthyldiphenylhydrazin,



Hier gelang, wie oben auseinandergesetzt, die Gewinnung aus dem Tetrazen. Das *Dimethyldiphenyltetrazen* wurde im wesentlichen nach E. Fischers¹⁾ Vorschrift durch Reduktion von N-Nitrosomethylanilin mit Zinkstaub und Essigsäure in wäßriger Suspension und nachfolgende Oxydation des Hydrazins dargestellt. Nur haben wir für die Extraktion des Zinkstaubs, der die Hauptmenge absorbiert enthält, anstatt der Säure Äther verwendet, der dann mit Soda von mitgelöster Essigsäure befreit wurde. An Stelle von Quecksilberoxyd kann man zur Oxydation mit ebenso gutem Erfolg das wohlfeilere Permanganat benutzen, das man sehr fein gepulvert in kleinem Überschuß in die stark gekühlte Ätherlösung des rohen Methylphenylhydrazins nach und nach einträgt. Die Ausbente nach dieser Methode betrug in der Äthylreihe 57 g reines Diäthyldiphenyltetrazen aus 240 g rohem Äthylanilin, die in einer Portion verarbeitet worden waren. Zur Darstellung der di-

¹⁾ Diese Annalen **190**, 166 (1878).

tertiären Hydrazine wurden die Tetrazene zu je 20 g in 120 ccm absolutem Xylol 1—1½ Stunden in Kohlendioxydatmosphäre im Sieden erhalten. Die Stickstoffentwicklung setzt, namentlich bei der Methylverbindung, sobald die Siedetemperatur erreicht ist, rasch und ziemlich heftig ein; die Lösungen färben sich bald rotbraun. Man destilliert nun im gewöhnlichen Vakuum das Xylol und den größten Teil an gebildetem Alkylanilin ab und fraktioniert dann weiter im Vakuum der Quecksilberpumpe. Bei langsam steigender Temperatur gehen zwischen 100° und 140° (bei etwa 3 mm Druck) im wesentlichen Schiffsche Base und Alkylanilin über, teils schon vorgebildet, teils durch fortschreitende Zersetzung des Hydrazins entstehend. Man wechselt nun rasch die Vorlage und kann unter dem tieferen Druck von 1 mm bei rascher Destillation 1—2 g von den Hydrazinen in nahezu reinem Zustand gewinnen. *Dimethyldiphenylhydrazin* siedete bei mehreren Darstellungen bei 138°, die *Äthylverbindung* bei 141°. Der Rückstand im Kolben besteht aus braunrotem Harz, das wahrscheinlich durch Polymerisation der Schiffschen Basen entstanden ist. Die beiden Hydrazine sind schwer fließende Öle von wenig ausgeprägtem Geruch, die sich nie farblos, sondern stets gelb bis rötlichgelb gewinnen ließen. Diese Färbung ist aber sicherlich durch Verunreinigungen hervorgerufen, die bei der stets unvermeidlichen Zersetzung nicht ganz ferngehalten werden können.

Dimethyldiphenylhydrazin. Analysen und Molgew.

0,1676 g	gaben 0,4889 CO ₂ und 0,1172 H ₂ O.	
0,1815 g	„ 21,8 ccm Stickgas bei 17° und 720 mm Druck.	
0,1995 g	„ in 18,6 g Benzol 0,282° Depression.	
	Ber. für C ₁₄ H ₁₆ N ₂	Gef.
C	79,25	79,52
H	7,55	7,82
N	13,20	13,40
Molgew.	212	190

Unterwirft man das so gewonnene Hydrazin einer zweiten Destillation im Vakuum, so gehen schon vor der

ihm eigenen Siedetemperatur merkliche Mengen von Methylanilin über, und nachdem man es, an Menge stark reduziert, abdestilliert hat, bleibt wie beim erstenmal der braunrote harzige Rückstand des polymerisierten Methylenanilins. Man sieht so die Umwandlungsprodukte des *Methylphenylstickstoffs* aus dem Hydrazin entstehen, dieser selbst kann in der kochenden Xylollösung des Hydrazins durch reines Stickoxyd festgehalten werden. Wir haben zu dieser Reaktion 0,5 g der kostbaren Substanz verwendet und daraus nach einstündigem Kochen soviel Methylphenylnitrosamin gewinnen können, daß die Reduktion zum Hydrazin und dessen Oxydation zum Tetrazen durchgeführt werden konnte. (Über die direkte Darstellung der Nitrosamine aus den Tetrazenen vgl. unten.)

Dimethyl-diphenylhydrazin gibt mit Säuren die gleichen Färbungen, wie sein Tetrazen, mit dem einzigen Unterschied, daß die hierbei auftretende Stickstoffentwicklung fehlt. Besonders charakteristisch ist die Reaktion mit Eisessig, der schon mit kleinen Spuren des Hydrazins eine bei *schwachem* Erwärmen rasch auftretende Violett-färbung gibt, die über ein sattes Blau in Grün übergeht, aber bald mißfarben wird; ähnlich verläuft die Reaktion mit ätherischer Salzsäure in Chloroformlösung oder auch beim vorsichtigen Erwärmen mit wäßriger Salzsäure. Eine eingehende Untersuchung dieser merkwürdigen Reaktion wird die leichter zugänglichen Tetrazene als Material nehmen.

Franzen und Zimmermann¹⁾, die vor 6 Jahren die Spaltung des Tetrazens in der gleichen Absicht wie wir studiert haben, konstatieren einen ganz anderen Reaktionsverlauf. Sie haben ihrer Angabe nach *Phenylisonitril* „in recht guter Ausbeute“ erhalten und formulieren die Reaktion derart, daß aus 1 Mol. Tetrazen 2 Mol. Isonitril und 2 Mol. Ammoniak entstehen sollen. Von dem Nachweis des Ammoniaks, der sehr wichtig wäre, ist in der

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2566 (1906).

zitierten Abhandlung nichts erwähnt, und wir haben diese Base während der Reaktion auch nicht entdecken können, vielmehr bei unseren Vorversuchen gefunden, daß, wie bei allen Tetrazenspaltungen so auch hier, die Hälfte des Stickstoffs in elementarer Form entweicht. Als vermeintliches Phenylisonitril wurde von den genannten Autoren ein Destillat der Stickstoffbestimmung unterworfen, das bei 118—120° (unter 18 mm Druck) siedete. Da jene Substanz aber nach Nef unter 20 mm Druck schon bei 64° siedet, so kann das Präparat von F. und Z. damit nicht identisch sein. Der Siedepunkt und die Bildungsweise lassen vielmehr auf *Methylanilin* schließen, dessen Stickstoffgehalt nicht allzuweit von dem des Isonitrils entfernt liegt. Die Angabe, daß Carbylamingernuch bei der Reaktion auftritt, können wir übrigens bestätigen; jedoch ist er nicht stärker als bei zahllosen anderen Reaktionen der Aniline.

Diäthyl-diphenylhydrazin. Analysen und Molgew.

0,1892 g gaben 0,5576 CO₂ und 0,1441 H₂O.
 0,2262 g „ 23,4 ccm Stickgas bei 16° und 719 mm Druck.
 0,1870 g „ in 12,9 g Benzol 0,347° Depression.

	Ber. für C ₁₆ H ₂₀ N ₂	Gef.
C	80,00	80,39
H	8,33	8,52
N	11,67	11,50
Molgew.	240	209

Das Hydrazin ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig, aber so spärlich, daß diese Eigenschaft für eine vollkommene Reinigung nicht in Betracht kommt. Im übrigen verhält sich die Äthylverbindung wie das niedere Homologe.

Die Bildung der Nitrosamine aus Tetrazen und Stickoxyd.

Wir haben diese Reaktion, die das Auftreten der Alkylphenylstickstoffe bei der Zersetzung der Tetrazene illustriert, einigermaßen quantitativ untersucht, weil wir glauben, aus den relativen Ausbeuten an Nitrosamin ein wenigstens ungefähres Maß für die Lebensdauer der

einzelnen Radikale herleiten zu können. Die Spaltung wurde wie bei der Hydrazindarstellung in einer sich langsam erneuernden Atmosphäre von ganz reinem Stickoxyd vorgenommen. Die Nitrosamine wurden mit verdünnter Salzsäure und Äther von den Basen getrennt, gewogen und zum qualitativen Nachweis durch Reduktion und Oxydation wieder in die Tetrazene verwandelt.

Aus 5 g Dimethyldiphenyltetrazen erhielten wir 1,3 g Methylphenylnitrosamin = 25 Proz.

Aus 5 g Diäthyldiphenyltetrazen erhielten wir 0,7 g Äthylphenylnitrosamin = 15 Proz.

Aus 3 g Dibenzyl-diphenyltetrazen erhielten wir 0,6 g Benzylphenylnitrosamin = 20 Proz.

Aus den vergleichenden Versuchen geht hervor, daß die Radikale der gemischten Reihe haltbarer sind, als die Dialkylstickstoffe, wobei allerdings vorausgesetzt wird, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Vereinigung mit Stickoxyd in allen Fällen die gleiche sei. In allen Fällen haben wir uns durch Kontrollversuche, die unter denselben Bedingungen mit dem sekundären Amin ausgeführt wurden, überzeugt, daß die Nitrosamine nicht durch NO_2 -haltiges Stickoxyd aus jenen erzeugt werden. Die größte Menge von Nitrosamin, die hierbei auftrat, war 0,1 g aus 5 g Methylanilin.

Die Spaltung von Dibenzyl-diphenyltetrazen.

Der schon beschriebene Versuch der Nitrosaminsynthese auch aus diesem Tetrazen zeigt, daß sich seine Veränderung von der der beiden anderen Tetrazene in nichts unterscheidet. Nur ist es hier nicht möglich, das *Dibenzyl-diphenylhydrazin* zu isolieren, weil die für die Destillation erforderliche hohe Temperatur den Bestand des Moleküls vollständig zerstört. Wir erhielten bei der Destillation von 20 g zersetzten Materials wie oben bei etwa 1 mm Druck als höchst siedenden Anteil eine Fraktion von 148° — die Hauptmenge ging bei 138 bis 148° über —, neben einem harzigen braunen Rückstand. Sprach schon dieser niedrige Siedepunkt gegen das

Hydrazin — es müßte denn als freies Radikal übergegangen sein und sich dann wieder polymerisiert haben —, so zeigte die Molekulargewichtsbestimmung mit aller Deutlichkeit, daß eine semimolekulare Verbindung vorlag.

0,2133 g gaben in 19,3 g Benzol 0,295° Depression.

0,1805 g „ „ 14,6 g „ 0,329° „

Ber. für $C_{26}H_{24}N_2$ Gef.

Molgew. 364 188 188

Das Destillat ist ein Gemenge von Benzylanilin und Benzylidenanilin und gibt als solches einige Reaktionen, die man auch von dem Hydrazin erwarten könnte. Durch Säuren wird Benzaldehyd abgespalten (nachgewiesen als Benzalazin) und Anilin gebildet. Schließlich ließ sich das Öl durch starkes Abkühlen teilweise zur Krystallisation bringen. Die Krystalle zeigten, auf Ton gebracht und mit sehr wenig kaltem Alkohol gewaschen, den Schmelzp. 32°, wie Benzylanilin, das daraus dargestellte Chlorhydrat schmolz bei 200°.¹)

Es unterliegt keinem Zweifel, daß auch Franzen und Zimmermann²) in dem von ihnen beschriebenen Dibenzyl-diphenylhydrazin diese Mischung in Händen hatten. Der angegebene Siedepunkt von 181° unter 19 mm Druck stimmt etwa mit dem unsrigen überein. Der höhere Schmelzpunkt des vermeintlichen Dibenzyl-diphenylhydrazinchlorhydrats (215,5°) ist vielleicht durch rasches Erhitzen erhalten worden; wir konnten so Benzylanilinchlorhydrat auch erst einige Grade über 200° zum Schmelzen bringen.

Dibenzyl-diphenyltetrazen gibt, mit verdünnten Säuren vorsichtig behandelt, ebenfalls Färbungen, die aber weit schwächer sind, als die der beiden anderen Tetrazene; wohl deshalb wurden sie bisher nicht beobachtet.

¹) Nach Bernthsen und Trompeter bei 197° [Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 1760 (1878)].

²) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2568 (1906).

II. Sekundäre N-Chloramine und Metalle.

Diäthylchloramin.

Vergleichende Versuche mit Mg, Zn, Sn, Cu, Hg, Ag zeigten, daß für die Wegnahme von Chlor aus den Chloraminen am besten Silber und Kupfer verwendbar sind: bei den anderen Metallen war entweder gar keine Einwirkung zu bemerken, oder die Reaktion trat erst bei höherer Temperatur ein, was sie natürlich für unseren Zweck untauglich machte.

Diäthylchloramin und Kupferpulver. Diäthylamin wurde nach der Vorschrift von Berg¹⁾ am Stickstoff chloriert, das Reaktionsprodukt wurde in Benzol oder Äther aufgenommen, die Lösung dann mit verdünnter Sodalösung ausgeschüttelt und mit geschmolzenem Chlorcalcium einen halben Tag lang in Eis stehend getrocknet. Die Einwirkung von Kupferpulver verläuft selbst gegenüber dem gelösten Chloramin mit so großer Heftigkeit, daß man nach dem Eintragen — 5 g Kupfer auf 5 g Chloramin — die Temperatur ständig durch Bewegen des Reaktionsgefäßes in Wasser zurückhalten muß. Nach etwa 15 Minuten hat sich das Chloramin umgesetzt, die Lösung hat ihren heftigen Geruch verloren und grünliche Ausscheidungen erfüllen sie, die aus Kupferchlorür und -chlorid, salzsaurem Diäthylamin und Doppelsalzen bestehen. Unter dem Mikroskop gewahrt man darunter gut ausgebildete violette Krystalle. Diese lassen sich rein darstellen, wenn man bei der Umsetzung des Chloramins die Temperatur auf 50–60° steigen läßt, dann in Eis kühlt, um sie zu mäßigen, und hierauf sofort durch ein Faltenfilter filtriert. Beim Erkalten krystallisiert das violette Salz in reichlicher Menge in schönen Körnern aus. Durch Wasser wird es langsam in Diäthylamin und Cuprichlorid zerlegt und dokumentiert sich dadurch als labile Koordinationsverbindung des zweiwertigen Kupfers, der nach

¹⁾ Ann. chim. phys. [7] 3, 320 (1894).

der Analyse die Zusammensetzung $\text{CuCl}_2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]_2$ zukommt.

0,0723 g gaben 0,0904 CO_2 und 0,0517 H_2O .

0,1483 g „ 13,6 ccm Stickgas bei 18° und 718,5 mm Druck.

0,1901 g „ 0,0419 Cu (elektrolytisch).

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Cu}$	Gef.
C	34,29	34,11
H	7,86	8,00
N	10,00	10,17
Cl	25,35	25,04
Cu	22,50	22,05

Die Komplexverbindung kann aus viel heißem Benzol umkrystallisiert werden. In der Mutterlange von den violetten Krystallen befinden sich Diäthylamin, Äthyliden-äthylamin und ein höher siedendes, in Äther unlösliches, dickes Öl, das aber nicht die Eigenschaften des erwarteten Tetraäthylhydrazins besaß und darum nicht näher untersucht wurde.

Das Kupfer hat, so groß seine Wirksamkeit auf die Chloramine ist, den Nachteil, daß die Reaktionsprodukte meist in Form von komplexen Doppelverbindungen seiner Chloride erhalten werden. Diesen Übelstand suchten wir durch Anwendung von Silber zu vermeiden. Beim längeren Durchschütteln der ätherischen Chloraminlösung mit einem Überschuß von Silberpulver wurde zwar das Chloramin umgesetzt, ohne daß sich indes hierbei Anzeichen für das Auftreten von Tetraäthylhydrazin ergeben hätten.

In ganz ähnlicher Weise geht die Reaktion des *N*-Chlorpiperidins mit Kupferpulver vor sich.

Dibenzylchloramin und Kupfer.

4,5 g des reinen, schön krystallisierten Präparates wurden in 30 ccm trockenem Benzol gelöst und bei verschiedenen Versuchen mit wechselnden Mengen trockner Kupferbronze — 1,2—5 g — in einer gut schließenden Stöpselflasche unter Kühlung in Eiswasser geschüttelt. Bald beginnt die Reaktion und nach einiger Zeit ist das

Reaktionsprodukt als voluminöse Krystallisation, stets noch mit mehr oder weniger Kupfer vermenget, zur Abscheidung gekommen. Man läßt noch so lange reagieren, bis einige Tropfen der Benzollösung aus Jodkalium kein Jod mehr abscheiden und saugt dann den gut filtrierbaren Niederschlag ab, mit der Vorsicht, daß er beim Auswaschen mit Benzol stets von diesem Lösungsmittel bedeckt ist. Nach dem Trocknen ist das Präparat nahezu farblos, doch gewahrt man unter dem Mikroskop neben den charakteristischen, durchaus einheitlichen Nadeln des Reaktionsproduktes stets noch kleine Kupferpartikel. Es gelingt leider auf keine Weise, sie auf mechanischem oder chemischem Wege von der organischen Substanz abzutrennen, da diese, obwohl in heißem Alkohol, Aceton oder Benzol etwas löslich, beim Erkalten immer teilweise zersetzt sich abscheidet; auch scheinen geringe Mengen von Kupferchlorür dem Präparat meist beigemischt zu sein. Die Verbindung enthält die Gruppe $(C_6H_5CH_2)_2N$ mit Cuprochlorid verbunden. Sie gibt, mit verdünnter Salzsäure erwärmt, Benzaldehyd, mit Natronlauge wird gelbes Cuprohydroxyd frei gemacht, das sich in Ammoniak zu Anfang fast farblos löst (also kein Cuprisalz). Schüttelt man mit Wasser und Äther durch, so nimmt der Äther Dibenzylamin und Benzylidenbenzylamin auf.

Ein Präparat, das etwa 25 Proz. Kupferpulver und etwas freies Cuprochlorid enthielt, gab folgende Werte für Stickstoff, Chlor und Kupfer:

N 3,79 (ber. 4,75), Cl 13,57 (ber. 12,01), Cu 21,56 (ber. 28,09).

Die Berechnung bezieht sich auf die Formel $C_{14}H_{14}N.CuCl$.

Dieser Zusammensetzung mußten für den organischen Teil äquimolekulare Mengen *Dibenzylamin*, *Benzylamin* und *Benzaldehyd* entsprechen, da sowohl Dibenzylstickstoff, wie auch Tetrabenzylhydrazin in Dibenzylamin und die Schiffsche Base (= Benzylamin + Benzaldehyd) zerfallen können. Um dies festzustellen, haben wir ein kupferreicheres Präparat durch Kochen mit Salzsäure

zerlegt und den abdestillierten Benzaldehyd als *Benzalazin* gewogen (0,049 g). Die salzsaure Lösung wurde mit Natriumacetat essigsauer gemacht und zur Entfernung des *Dibenzylamins* ausgeäthert. Nach dem Entsäuern mit Soda und Trocknen wurden davon 0,1194 g gewogen. Das *Benzylamin* schied man aus der essigsauren Lösung mit Natronlauge aus und brachte es ebenfalls in einer tarierten Schale zur Wägung (0,0657 g). Die Methode hat verschiedene Mängel, die Resultate stimmen aber wenigstens einigermaßen mit der Berechnung überein, jedenfalls liegen sie dem angegebenen Verhältniß der drei Spaltprodukte am nächsten.

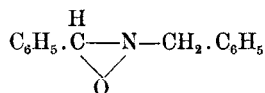
	Ber. für $C_{25}H_{28}N_2$	Gef.
Benzaldehyd	25,49	20,93
Dibenzylamin	48,28	51,00
Benzylamin	26,22	28,06

Die Zersetzung mit Wasser geht verhältnismäßig langsam vor sich, da die Verbindung darin an sich unlöslich ist. Rascher findet die Abspaltung der organischen Substanz statt, wenn man gleichzeitig mit Äther schüttelt. Aber auch so enthält der Äther kein Tetrabenzylhydrazin, sondern mit einigen Tropfen ätherischer Salzsäure fällt sofort Dibenzylaminchlorhydrat vom Schmelzp. 254° . Ebenso gibt eine Probe, auf dem Uhrglas abgedunstet, mit verdünnter Salzsäure gleich im ersten Augenblick dieses schwerlösliche Salz; beim Erwärmen auf dem Wasserbad wird aus der gleichzeitig vorhandenen Schiffschen Base Benzaldehyd frei gemacht.

Die Ausbeute an unserer „Molekularverbindung“ ist eine gute. Man erhält davon, das beigemengte Kupfer abgerechnet, 50—70 Proz.

Der Vollständigkeit halber ist noch zu erwähnen, daß Behrend und Leuchs¹⁾ bei der Reduktion von *Benzylisobenzaldoxim*

¹⁾ Diese Annalen 257, 225 (1890).

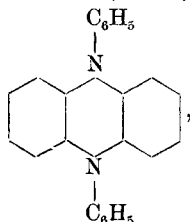


ein Nebenprodukt von der Zusammensetzung des Tetra-
benzylhydrazins vom Schmelzpt. 149° erhalten haben. Ob
es damit identisch ist, wird die nähere Untersuchung
zeigen.

Die Dissoziation der Tetraarylhydrazine und der Diarylnitrosamine (XII);

von *Heinrich Wieland* und *Hans Lecher*.

Wenn man Tetraphenylhydrazin kurze Zeit in Xylol
kocht, wird die ganze Substanz verändert. Man findet
im wesentlichen zu gleichen Teilen *Diphenylamin* (2 Mol)
und *Diphenyldihydrophenazin* (1 Mol),



vor, zwei Produkte, die aus dem bei höherer Temperatur
sich rasch verändernden Diphenylstickstoff hervorgegangen
sind. Aber auch bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen
sich Lösungen von Tetraphenylhydrazin vollständig,
und zwar hatten sich solche in Chloroform und Benzol,
im Dunkeln aufbewahrt, nach 3 Monaten ganz und gar
und zwar ebenfalls im oben erwähnten Sinn umgesetzt.
Daraus geht hervor, daß das freie Radikal des zwei-
wertigen Stickstoffs erheblich labiler ist, als das korre-
spondierende Triphenylmethyl. Denn dieses kann in