

Zusammenfassung.

Beim Lösen von markiertem $(\text{CH}_3)_4\text{N}^{15}\text{NO}_3$ in flüssigem Distickstofftetroxyd findet quantitativer Austausch des Nitrats-Ions mit dem Lösungsmittel statt. Diese Beobachtung stützt die neuerdings vertretene Auffassung, dass flüssiges N_2O_4 teilweise als Nitrosylnitrat $\text{NO} \cdot \text{NO}_3$ vorliegt, das in Ionenpaare $\text{NO}^+ \cdot \text{NO}_3^-$ und freie Ionen NO^+ und NO_3^- überzugehen vermag.

Physikalisch-Chemisches Institut
der Universität Zürich.

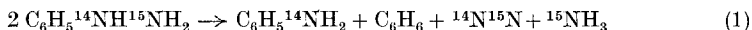
119. Reaktionen mit ^{15}N .

VIII. Zum Crackmechanismus des N,N-Diphenylhydrazins

von Klaus Clusius und Max Vecchi.

(4. V. 53.)

Vor einiger Zeit zeigten wir, dass mit ^{15}N markiertes Phenylhydrazin bei höherer Temperatur nach der Bruttogleichung



disproportioniert wird¹⁾). Der schwere Stickstoff verteilt sich also hälftig auf das Stickstoffgas und den Ammoniak, während das gebildete Anilin leicht ist.

Es war offenbar von Interesse, die analoge Reaktion am asymmetrischen Diphenylhydrazin zu untersuchen, das nach *Chattaway & Aldridge* beim Erhitzen glatt in Diphenylamin, Stickstoff und Ammoniak zerfällt²⁾). Wir zeigen im folgenden, dass die Isotopenverteilung genau der Gleichung



entspricht. Konnte man sich beim Phenylhydrazin mit der oberflächlichen Ansicht begnügen, dass der Umsatz formal dimolekular verläuft, so liegt diese Möglichkeit beim Diphenylhydrazin bestimmt nicht vor. Der Bruttoumsatz verlangt 3 Molekeln und daher ein näheres Eingehen auf den Reaktionsmechanismus.

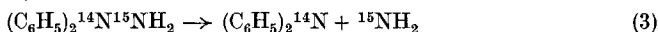
Wir sind der Auffassung, dass diese und analoge Reaktionen über die von *Wieland* entdeckten Stickstoff-Radikale verlaufen³⁾). Eine eigentliche Reaktionskette kommt dabei allerdings nicht zustande, da die Reaktion entscheidend von der Tendenz der gebildeten Radikale zur Wasserstoffaufnahme beherrscht wird, der sie unter den Versuchs-

¹⁾ K. Clusius & M. Hoch, *Helv.* **33**, 2122 (1950).

²⁾ F. D. Chattaway & M. Aldridge, *Soc.* **99**, 404 (1911).

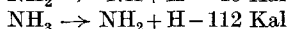
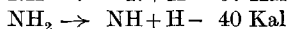
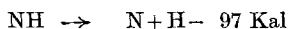
³⁾ H. Wieland, *A.* **381**, 200 (1911); *B.* **45**, 2600 (1912); **48**, 1112 (1915).

bedingungen glatt nachgeben können. Leider sind die Dissoziationsenergien der fraglichen Gleichgewichte bei den Hydrazinen nur schätzungsweise bekannt, so dass in energetischer Hinsicht nur eine qualitative Diskussion möglich ist. Man muss annehmen, dass der thermische Zerfall beginnt, sobald die Reaktion

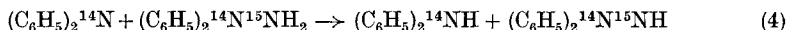


eine ausreichende Radikalkonzentration liefert. Nach den Untersuchungen von *Cain & Wiselogle*¹⁾ an Tetraphenylhydrazin dürfte die Dissoziationswärme dieser Spaltung grösser als 20 Kal und kleiner als die Dissoziationsarbeit des Hydrazins sein, für die *Wicke* 70 Kal erhält²⁾.

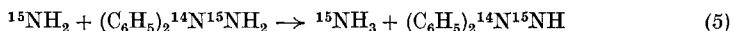
Freier Diarylstickstoff stabilisiert sich bei Abwesenheit von Wasserstoffdonatoren zu Diarylamin und N-aryliertem Phenazin, wie *Wieland* bei der Dissoziation des p-Tetraanisylhydrazins gefunden hat³⁾. In unserem System erfolgt keine Bildung eines Phenazinderivats, da der Diphenylstickstoff ebenso wie das Aminradikal sofort Wasserstoff aus dem Hydrazin aufnehmen. Energetisch ist dieser Verlauf gesichert, da die Aufnahme des dritten Wasserstoffatoms im Ammoniak mit einer besonders grossen Abnahme der freien Energie Hand in Hand geht.



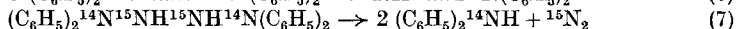
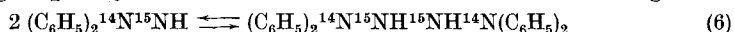
Da Entsprechendes für die Hydrierung des Diphenylstickstoffs gilt und die Trennungseiner Wasserstoffatoms aus dem Hydrazinrest sicher nur einen Bruchteil von 112 Kal verlangt, laufen die Umsetzungen



und



bei 270° mit positiver Wärmetönung glatt ab, zumal sie als Radikalreaktionen kleine Aktivierungswärmen haben. Dem entstehenden Hydrazyl $(\text{C}_6\text{H}_5)_2^{14}\text{N}^{15}\text{NH}$ dürfte eine relativ grosse Beständigkeit zukommen. Es entspricht chemisch nach dem Hydridverschiebungssatz ganz dem Diphenylstickoxyd $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NO}$, das sich bekanntlich sogar in Substanz darstellen lässt. Während aber dieser Verbindung jede Tendenz zur Dimerisation fehlt, werden zwei Hydrazyle mit einem Tetrazanderivat ins Gleichgewicht treten, aus dem durch Protonenverschiebung Diphenylamin und Stickstoff unmittelbar hervorgehen:



In der Tat liefert die Summe der Reaktionen (3) mit (7) genau die beobachtete Bruttogleichung (2). Der glatte Ablauf wird dadurch ga-

¹⁾ C. K. Cain & F. Y. Wiselogle, Am. Soc. **62**, 1163 (1940).

²⁾ E. Wicke, Ergebn. d. exakten Naturwissenschaften **20**, 70 (1942).

³⁾ H. Wieland & H. Lecher, A. **392**, 156 (1912).

rantiert, dass die Reaktionsprodukte unter den Versuchsbedingungen aus dem System dauernd entweichen, da der Dampfdruck des gebildeten Diphenylamins den des Diphenylhydrazins übersteigt und sonst nur Stickstoff und Ammoniak entstehen.

Wir möchten nicht unerwähnt lassen, dass der voranstehende Mechanismus in formaler Hinsicht dem von *Bamford* für die Hydrazin-crackung vorgeschlagenen Schema entspricht, für das er allerdings noch keine Beweise vorbringen konnte¹⁾. Dass NH_2 -Radikale beim Hydrazinzerfall auftreten, hat *Swarc* nachgewiesen²⁾.

Experimenteller Teil.

Präparate.

Markiertes Diphenylhydrazin wurde auf dem klassischen Wege von *E. Fischer* durch Diazotieren von gewöhnlichem Diphenylamin mit ^{15}N -haltigem Natriumnitrit und anschließende Reduktion des Nitrosamins erhalten:

Diphenylnitrosamin: 4,2 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ werden in 30 cm³ Alkohol gelöst und mit 3 cm³ konz. HCl versetzt. In die auf -5° gekühlte Aufschlämmung des Salzes wird unter magnetischem Rühren die Lösung von 1,7 g $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ in 7 cm³ H_2O zugetropft. Die Aufschlämmung löst sich allmählich, und später fällt das Nitrosamin aus, dessen Abscheidung nach beendeter Diazotierung durch Wasserzusatz vervollständigt wird. Der abgesaugte gelbe, schön kristallisierte Niederschlag wird aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute: 4,7 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^{15}\text{NO}$, d.h. 95% der Theorie.

Asymm. Diphenylhydrazin-hydrochlorid: 4,7 g des Nitrosamins werden in 50 cm³ Alkohol gelöst, mit 20 g Zinkstaub versetzt und bei kräftigem Rühren unter Eiskühlung mit 25 cm³ Eisessig tropfenweise reduziert. Dauer $\frac{3}{4}$ Std., während deren die Temperatur nicht über 10° steigen soll. Dann wärmt man recht langsam (~ 1 Std., sonst ist die Ausbeute schlecht) auf 30° an. Schliesslich wird zum Sieden erhitzt, filtriert und der Rückstand noch siebenmal mit je 20 cm³ heissem Alkohol ausgezogen. Die vereinigten Filtrate dampft man auf $\frac{1}{3}$ ihres Volumens ein und versetzt mit dem gleichen Volumen Wasser sowie 200 cm³ konz. Salzsäure. Die auf -10° gekühlte Mischung lässt man mindestens 5 Std. stehen, filtriert, löst in der eben hinreichenden Menge Alkohol, und fällt erneut bei 0° mit Äther. Das letztere Verfahren wird noch zweimal wiederholt. Die Kristalle bewahrt man zweckmässig eingeschmolzen im evakuierten Rohr oder zur Weiterverarbeitung unter Na-trockenem Äther auf. Ausbeute: 4,0 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^{15}\text{NH}_2$, HCl, d.h. 70% der Theorie.

Freie Base: 0,55 g Diphenylhydrazin-hydrochlorid werden mit 20 cm³ 2-n. heisser Natronlauge in einem kleinen Scheidetrichter einige Min. geschüttelt. Die leicht gelb gefärbte freie Base wird in 50 cm³ Äther aufgenommen, mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt und anschliessend mit Natriumsulfat getrocknet.

Thermische Zersetzung.

Zur Crackung dient die auf Fig.1 dargestellte Versuchsanordnung. Die ätherische Lösung wird durch einen Strom trockenen Wasserstoffs zunächst eingengt und das Konzentrat in das 5 cm³ fassende Kölbchen K_1 durch den seitlichen Ansatz eingefüllt, während von H_2 her reiner, in der Falle F_2 mit flüssiger Luft getrockneter Wasserstoff durchstreicht. Er nimmt den Ätherdampf mit, wobei man durch einen Föhn die Lösung in K_1 verdampft. Ist aller Äther verflüchtigt, so wird kurz Luft durch die Apparatur gesaugt, der Ansatz von K_1 abgeschmolzen und hoch evakuiert. Dann taucht man K_1 in ein Paraf-

¹⁾ *C. H. Bamford*, Trans. Faraday Soc. **35**, 1239 (1939).

²⁾ *M. Swarc*, J. Chem. Phys. **17**, 505 (1949).

finbad von 70° , so dass nach 15 Min. alle noch vorhandenen Wasserspuren entfernt sind. Bei langsam auf 110° gesteigerter Temperatur destilliert die Base als schweres, völlig farbloses Öl nach K_2 . Sobald sich nach längerem Erwärmen keine Spur der Base im Verbindungsrohr mehr zeigt, wird K_1 abgeschmolzen¹⁾.

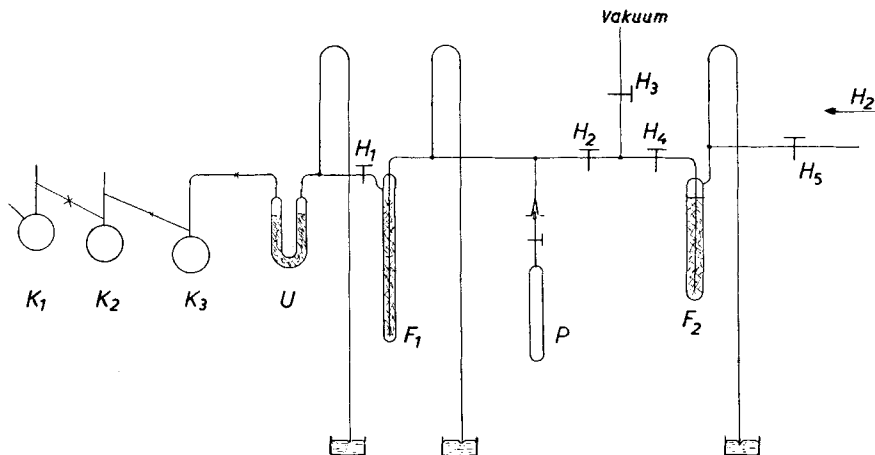


Fig. 1.

Anordnung zur Cracking von $(C_6H_5)_2^{14}N^{15}NH_2$ und Trennung der Reaktionsprodukte.

Nun wird die Apparatur bis zu einem Druck von 700 mm mit reinstem Wasserstoff gefüllt, indem man F_2 in flüssigen Wasserstoff taucht, so dass alle Fremdgas Spuren ausfrieren. Dabei sind das mit Glaswolle gefüllte Rohr U mit flüssigem Stickstoff und die Falle F_1 mit flüssigem Wasserstoff gekühlt. Das Kölbchen K_2 wird in einem Luftbad $1\frac{1}{2}$ Std. auf 270° und schliesslich noch $\frac{1}{2}$ Std. auf 285° geheizt. Durch die Gasentwicklung stellt sich in der Apparatur bei geöffnetem Hahn H_1 und geschlossenem Hahn H_2 annähernd Atmosphärendruck her, während überschüssiger Wasserstoff durch das Manometerrohr hinter F_1 austritt. Das entstehende Diphenylamin destilliert schwach gelb gefärbt nach K_3 , das abgespaltene Ammoniak wird quantitativ in U und der Stickstoff in F_1 festgehalten. Nach der Zersetzung wird abgekühlt und langsam auf Hochvakuum evakuiert; darauf wird H_1 mit H_2 geschlossen und der Stickstoff von F_1 nach P mit flüssigem Wasserstoff übergefroren. Sobald der Ast zwischen K_2 und K_3 mit dem Föhn von allen Diphenylaminspuren gereinigt ist, wird erst K_2 und dann K_3 abgeschmolzen. Man vertauscht die Gaspipette P darauf mit einer evakuierten Schliffpipette, die 5 Tropfen reine konz. Salzsäure enthält, taucht U in ein Trockeneisbad und F_1 in flüssigen Stickstoff und sublimiert das Ammoniak zunächst nach F_1 und dann auf die mit flüssiger Luft gekühlte Salzsäure, worauf es nach dem Auftauen als Ammoniumchlorid fixiert ist. Der Inhalt von K_3 wird in Äther gelöst und mehrmals mit 2-n. HCl und schliesslich mit Wasser ausgeschüttelt. Es zeigt sich, dass der saure wässrige Auszug kein Diphenylhydrazin mehr enthält. Aus der ätherischen, mit

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Über den Schmelzpunkt des N,N-Diphenylhydrazins herrscht in der Literatur Unsicherheit. E. Fischer (A. 190, 175) beschreibt die Base als feste, glasige gelbe Masse, die bis -17° nicht kristallisiert. R. Stahel (A. 258, 243) erhielt schwach gelbliche Kristalle aus Ligroin, Smp. $34,5^\circ$. F. M. Jaeger (Z. Kryst. 42, 160) kristallisierte aus Benzol und erhielt farblose Kristalle, die am Licht braun wurden. Wir stellten fest, dass die im Hochvakuum destillierte, farblose Base auch nach wochenlangem Stehen bei Zimmertemperatur und im Eisschrank ölig bleibt. Wird dann das Rohr aufgeschnitten und der Inhalt mit wenig reinstem Benzol behandelt, so erhält man leicht schöne, farblose Kristalle. Diese schmelzen nach längerem Abpumpen der Benzolreste im Hochvakuum ganz scharf bei 37° . Am Licht färben sie sich allmählich gelb.

heissem Alkohol verdünnten Lösung wird das Diphenylamin mit Wasser gefällt, umkristallisiert und im Hochvakuum sublimiert. Smp. unkor. 53° (Lit. 54°). Das reine Diphenylamin wird nach *Kjeldahl* auf Ammoniumchlorid verarbeitet.

Ergebnis der Isotopenanalysen.

Die Isotopenanalysen wurden nach der im Institut üblichen, von Herrn *H. Hürzeler* noch weiter verbesserten bandenspektroskopischen Mikromethode durchgeführt. Da das zum Diazotieren benutzte Natriumnitrit 2,57% ^{15}N und gewöhnlicher Stickstoff 0,37% ^{15}N enthält, stimmt die gefundene Isotopenverteilung mit der durch die Reaktionsschemas (3) bis (7) geforderten überein:

Tabelle 1.

^{15}N -Isotopenverteilung bei der thermischen Zersetzung des N,N-Diphenylhydrazins.

Spaltprodukt	^{15}N -Gehalt gefunden	^{15}N -Gehalt gefordert von Reaktionsschema (3) bis (7)
Stickstoff	2,58%	2,57%
Ammoniak	2,48%	2,57%
Diphenylamin	0,36 ₆ %	0,37%
$\bar{c}_k = \frac{\sum_1^i n_1 c_1}{\sum_1^i n_1}$	1,46%	1,47%

In der letzten Zeile ist noch der durchschnittliche ^{15}N -Gehalt angegeben, wie er sich für die Bruttogleichung (2) berechnet.

Der *Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich* sind wir für die Bereitstellung von Mitteln zu vielem Dank verpflichtet.

Zusammenfassung.

N,N-Diphenylhydrazin der Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_5)_2^{14}\text{N}^{15}\text{NH}_2$ wurde gecrackt, wobei neben $(\text{C}_6\text{H}_5)_2^{14}\text{NH}$ noch $^{15}\text{NH}_3$ und $^{15}\text{N}_2$ entstehen. Der Befund erklärt sich zwanglos durch einen Mechanismus, der über die Radikale $(\text{C}_6\text{H}_5)_2^{14}\text{N}$, $^{15}\text{NH}_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2^{14}\text{N}^{15}\text{NH}$ abläuft.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.

120. Recherches sur la biosynthèse des caroténoïdes chez un bacille paratuberculeux.

V. Influence de la température sur la composition du mélange pigmentaire¹⁾

par **Gilbert Turian**²⁾.

(7 V 53)

Parmi les facteurs physiques contrôlant l'évolution de la caroténo-génèse chez les microorganismes, la température a été peu étudiée.

¹⁾ IV^e communication, *Helv.* **34**, 1060 (1951).

²⁾ Bruce Research Fellow au Département de la Biologie, Université Johns Hopkins, Baltimore, U.S.A., 1951–52.