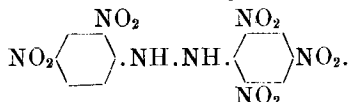


227. H. Leemann und Eug. Grandmougin:  
Über 2.4.2'.4'.6'.6'-Pentanitro-azobenzol.

(Eingegangen am 6. April 1908.)

Gleichzeitig mit dem Studium des Hexanitroazobenzols (siehe die voranstehende Mitteilung) haben wir das 2.4.2'.4'.6'.6'-Pentanitroazobenzol studiert, das ähnliche Reaktionen zeigt und die vorhin gefundenen Resultate bestätigt und ergänzt.

2.4.2'.4'.6'.6'-Pentanitro-hydrazobenzol<sup>1)</sup>.



$\frac{2}{100}$  Mol. 2.4-Dinitrophenylhydrazin und  $\frac{1}{100}$  Mol. Pikrylchlorid werden mit etwas Alkohol innig verrieben und im Ölbad 2 Stunden auf 110—120° erhitzt. Die Reaktionsgemisch wird dann fein pulverisiert und zur Entfernung des salzsauren Dinitrophenylhydrazins mit heißer, verdünnter Salzsäure gewaschen. Es hinterbleibt ein gelbes Pulver, das aus Nitrobenzol auf Zugabe von Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 225° krystallisiert. Es ist schwer löslich in Äther, Alkohol, leichter in Aceton, Xylol und Nitrobenzol.

Merkwürdigerweise blieben sämtliche Versuche, Pentanitrohydrazobenzol aus Pikrylhydrazin und Chlor- oder Bromdinitrobenzol herzustellen, erfolglos. Auch aus Pikrylchlorid, Chlordinitrobenzol und Hydrazinhydrat konnte es nicht erhalten werden.

0.1379 g Sbst.: 29.9 ccm N (17°, 721 mm).

$C_{12}H_7O_{10}N_7$ . Ber. N 23.96. Gef. N 23.78.

Pentanitrohydrazobenzol liefert ebenfalls zwei Reihen von Alkalisalzen.

Das Monokaliumsalz, dargestellt aus  $\frac{1}{1000}$  Mol. Hydrazokörper und  $\frac{1}{1000}$  Mol. Kalilauge in 50 ccm Wasser, bildet ein dunkles, krystallinisches Pulver. Es löst sich in Wasser und Aceton mit roter Farbe.

0.21 g Sbst.: 0.04 g  $K_2SO_4$ .<sup>2)</sup>

$C_{12}H_6O_{10}N_7K$ . Ber. K 8.76. Gef. K 8.55.

<sup>1)</sup> Dasselbe Produkt wurde nach Erscheinen unserer vorläufigen Mitteilung (diese Berichte **39**, 4384 [1906]) von R. Ciusa (Chem. Zentralbl. **1907**, II 1063) durch Kochen einer Lösung des Dinitrophenylhydrazons des Acetons mit Pikrylchlorid erhalten. Die gemachten Angaben stimmen mit den unsrigen überein.

<sup>2)</sup> Die Analyse der Kaliumsalze wurde infolge ihrer Explosivität so ausgeführt, daß eine gewogene Menge im Platintiegel mit Ammoniumsulfid übergeben und dann abgedampft wurde. Man behandelt nun vorsichtig mit rauchender Salpetersäure, gibt einige Tropfen Schwefelsäure hinzu, raucht ab und wägt in bekannter Weise als Kaliumsulfat.

Gibt man zur wäßrigen Lösung des Monokaliumsalzes noch Kalilauge hinzu, so geht die Farbe in ein tiefes Blau über, der Farbe des Dikaliumsalzes. Dieses wird im Gegensatz zum Dikaliumsalz des Hexanitrohydrazobenzols leicht hydrolytisch gespalten; durch starken Wasserzusatz geht die blaue Farbe wieder in rot über.

#### 2.4.2'.4'.6'-Pentanitro-azobenzol.

Man löst den Hydrazokörper in Aceton, gibt die doppelte Gewichtsmenge Bleisuperoxyd hinzu und kocht  $\frac{1}{4}$  Stunde. Nun wird filtriert, das Aceton abgedampft und aus Eisessig umkrystallisiert.

Das Pentanitroazobenzol stellt orange gefärbte Nadeln dar, die bei  $213^{\circ}$  schmelzen. Es ist in Alkohol, Äther, Benzol schwer löslich, leichter in Aceton, Eisessig, Nitrobenzol u. s. f.

Durch ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Chromsäure konnte es nicht zum Azoxykörper oxydiert werden.

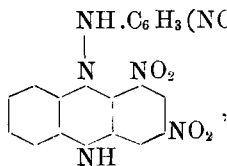
0.1244 g Sbst.: 0.1602 g  $\text{CO}_2$ , 0.017 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.115 g Sbst.: 24.9 ccm N ( $17^{\circ}$ , 721 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{10}\text{N}_7$ . Ber. C 35.37, H 1.23, N 24.08.  
Gef. » 35.12, » 1.53, » 23.76.

Wir haben ebenfalls die Einwirkung von primären Aminen, insbesondere von Anilin, studiert.

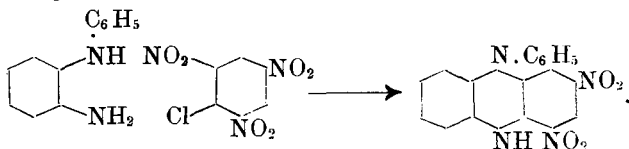
Es zeigte sich hierbei, daß bloß 1 Mol. Anilin in Reaktion tritt, zweifellos mit dem Pikrylrest, und daß hierauf Azinbildung stattfindet, so daß das entstehende Produkt als ein

*N*-Dinitranilino-dinitro-dihydrophenazin:



anzusprechen ist.

Daß dem Körper wirklich diese Konstitution zukommt, ist durch die große Ähnlichkeit erwiesen, welche derselbe mit dem bereits früher von Kehrmann und Messinger<sup>1)</sup> aus *s*-Pikryl-phenyl-*o*-phenylen-diamin hergestellten *N*-Phenyl-dinitro-dihydrophenazin zeigt:



<sup>1)</sup> Diese Berichte **26**, 2372 [1893].

Beide Körper zeigen in der Tat weitgehende Ähnlichkeit in Bezug auf Aussehen, Verhalten gegen Säure, Lösungserscheinungen (heiß rotviolett, kalt blauviolett). Auch das spektroskopische Bild ist (obgleich sämtliche studierten Hydrophenazine nur verwaschene Streifen ergaben) sehr ähnlich.

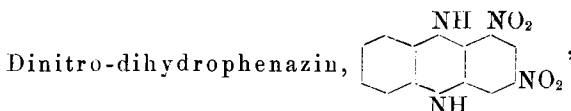
Zur Darstellung des *N*-Dinitranilino-dinitro-dihydrophenazins trägt man am besten in kleinen Portionen 5 g Pentanitroazobenzol in auf 100—115° erwärmtes Anilin ein. Unter Gasentwicklung färbt sich die Lösung blauviolett. Nach dem Erkalten wird mit 3 Volumen Äther versetzt, worauf ein voluminöser Niederschlag von violetten Schüppchen entsteht, der zunächst mit Alkohol und dann mit Aceton ausgekocht wird. Die violetten Aceton-Auszüge fällt man mit Wasser und krystallisiert dann den Niederschlag aus Benzol unter Zusatz von Alkohol um.

Das reine Produkt stellt blaue, kupferglänzende Schüppchen dar, die in Alkohol und Äther fast unlöslich sind, in Benzol, Aceton, Chlorbenzol, Äthylbromid u. s. f. sich kalt mit blauvioletter, heiß mit rotvioletter Farbe lösen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist olivgrün, beim Stehen wird sie grasgrün.

0.1006 g Sbst.: 19.9 ccm N (18°, 713 mm).

$C_{18}H_{11}O_8N_7$ . Ber. N 21.63. Gef. N 21.39.

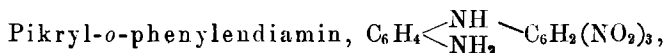
Als Muttersubstanz der Gruppe kann das



angesehen werden, das bereits von Kehrman und Messinger erwähnt, aber anscheinend nicht näher beschrieben worden ist. Es soll sich nach den genannten Autoren, wenn auch schwierig, durch Kochen von Pikryl-*o*-phenylendiamin mit alkoholischer Kaliumacetat- oder Kalihydratlösung bilden, doch gelang es uns nicht, auf diese Weise ein brauchbares Produkt zu gewinnen.

Nach zahlreichen Versuchen zeigte es sich dann, daß die Umwandlung am besten durch rasches Erhitzen des Pikryl-*o*-phenylendiamins auf 200° vor sich geht.

Das



fanden wir in der uns zugänglichen Literatur nicht beschrieben. Wir erhielten es mühelos durch Einwirkung von  $\frac{1}{100}$  Mol. Pikrylchlorid auf  $\frac{1}{100}$  Mol. *o*-Phenylendiamin und  $\frac{1}{100}$  Mol. Kaliumacetat in alkoho-

lischer Lösung bei 50°. Das abgeschiedene rote Krystallpulver wird mit Wasser und warmem Alkohol gewaschen, dann aus kochendem Xylol umkrystallisiert.

Man erhält so zinnoberrote Kryställchen, die bei 177—178° unter Aufschäumen schmelzen, schwer in Äther und Alkohol, leichter in Aceton, Xylol und Nitrobenzol löslich sind.

0.1212 g Sbst.: 23.7 ccm N (19°, 734 mm).

$C_{12}H_9O_6N_5$ . Ber. N 21.88. Gef. N 21.63.

#### Dinitro-dihydrophenazin,

2 g Pikryl-*o*-phenylendiamin werden mit 5 g Naphthalin gut verrieben und rasch auf 200—205° erhitzt. Es tritt Gasentwicklung ein. Man hält auf dieser Temperatur, bis sich keine nitrosen Gase mehr nachweisen lassen, und läßt dann erkalten. Der krystallinische Kuchen wird mit heißem Alkohol und Aceton ausgezogen. Es hinterbleiben kupferglänzende Blättchen des Dinitrodihydrophenazins (ca. 0.4 g), die am besten aus Benzoessäureäthylester umkrystallisiert werden.

0.0986 g Sbst.: 19.0 ccm N (22°, 731 mm).

$C_{12}H_8O_4N_4$ . Ber. N 20.58. Gef. N 20.92.

Der Körper ist unlöslich in Äther und Alkohol, schwer in Aceton, leichter in Chlorbenzol, Benzoessäureäthylester u. s. f. Die Lösungen sind kalt blauviolett, heiß rotviolett; in konzentrierter Schwefelsäure erhält man eine olivgrüne Lösung.

Zürich, Chem.-technisches Laboratorium des Polytechnikums.

### 228. Alfred Stock, Eusebio Echeandia und Paul R. Voigt. Neue Untersuchungen über die Zersetzung des Antimonwasserstoffes.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. April 1908.)

Der quantitative Verlauf der Antimonwasserstoff-Zersetzung in Glasgefäßen, welche mit einem hinreichend dicken und daher konstant wirksamen Antimonspiegel ausgekleidet sind, war für die Temperatur von 25° früher untersucht worden<sup>1)</sup>. Er ließ sich<sup>2)</sup>, wie hier kurz wiederholt sei, durch die Annahme erklären, daß der Antimonwasserstoff ausschließlich in der an der Antimon-Oberfläche adsorbier-

<sup>1)</sup> Stock, Gomolka und Heynemann, diese Berichte 40, 532 [1907].

<sup>2)</sup> Stock und Bodenstein, diese Berichte 40, 570 [1907].