

Auszug aus Nr. 57. Der Vorstand beschließt die Herausgabe eines dritten Zentralblatt-Generalregisters, welches die Jahrgänge 1907—1911 umfassen und bis zum Oktober 1912 fertiggestellt werden soll. Mit der Bearbeitung wird der stellvertretende Redakteur des Zentralblatts, Hr. Dr. I. Bloch, beauftragt.

Der Vorsitzende:
H. Wichelhaus.

Der Schriftführer:
F. Mylius.

Mitteilungen.

276. K. A. Hofmann und H. Kirmreuther: Verbindungen von Trinitrobenzol mit Hydrazin, Phenylhydrazin und Azobenzol, ein Beitrag zur Kenntnis der Nebenvalenzen der Nitrogruppe.

[Mitteilung a. d. Chem. Lab. d. Kgl. Akademie d. Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 26. Mai 1910.)

Additionsverbindungen von Trinitrobenzol mit Aminen sind von Hepp¹⁾, von Nölting und Sommerhoff²⁾, von Ciusa³⁾ und Korczynski⁴⁾ in großer Anzahl dargestellt worden. Nach A. Werner⁵⁾ beruht die Bildung dieser meist stark gefärbten Körper auf der Absättigung von Nebenvalenzen der Nitrogruppen mit den Stickstoffatomen der Amine entsprechend dem Schema $R \cdot NO_2 \dots NR_3$, wobei die Absättigung von Nebenvalenzen an der Nitrogruppe allgemein das Auftreten von Farbenscheinungen zur Folge hat.

Im Verlaufe einer Untersuchung, die bezweckte, zwischen Dielektrizitätskonstante und chemischem Bindungsvermögen nähere Beziehungen festzustellen, haben wir gefunden, daß Trinitrobenzol mit Hydrazin, Phenylhydrazin und Azobenzol schön kristallisierte Verbindungen: $C_6H_3(NO_2)_3 \cdot 2NH_2 \cdot NH_2$, $C_6H_3(NO_2)_3 \cdot N_2H_3 \cdot C_6H_5$ und $2C_6H_3(NO_2)_3 \cdot 1C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_5$ bildet. Die beiden ersteren zeigen tiefrote Farbe mit grünem Reflex, die letztere ist orangefarben.

Wir halten diese Körper für reine Molekülverbindungen, in denen der Zusammenhalt durch die Nebenvalenzen zwischen den

¹⁾ Ann. d. Chem. **215**, 367.

²⁾ Diese Berichte **39**, 76 [1906], siehe dort auch die übrige Literatur.

³⁾ Gazz. chim. Ital. **36**, II, 94.

⁴⁾ Zentralbl. **1908**, II, 2010.

⁵⁾ Diese Berichte **42**, 4324 [1909].

Stickstoffatomen bewirkt wird, da einfache Lösungsverfahren die Komponenten unverändert zurückgewinnen lassen. Z. B. wird das Trinitrobenzol-dis-hydrazin schon durch Wasser quantitativ in reines Trinitrobenzol und Hydrazin gespalten.

Der direkte Vergleich mit den Hydrazinsalzen der Nitrophenole: *o*-Nitrophenol-Hydrazin, *p*-Nitrophenol-Hydrazin und pikrinsaurem Hydrazin zeigte, daß diese viel heller, nämlich gelb bis orange, und auch schwächer gefärbt sind als unsere Trinitrobenzolhydrazine. Daraus folgt, daß die Betätigung von Nebervalenzen an den Nitrogruppen stärker und tieferfärbend (bathochrom) wirkt als die von Hauptvalenzen in den Nitrophenolsalzen, obwohl in diesen nach der früheren Auffassung neben der chromophoren Nitrogruppe die zumal bei Salzbildung auxochrome Hydroxylgruppe vorhanden ist, oder nach der neueren Formulierung durch Hantzsch¹⁾ die chinoide *aci*-Nitroform vorliegt.

Daß die Nitroderivate der Homologen des Benzols, auch solche mit aromatisch gebundenem Wasserstoff, zur Bildung von Additionsprodukten weniger befähigt sind als die Derivate des Benzols selbst, ist bereits bekannt²⁾. Demgemäß bleiben Trinitroxytol und Trinitromesitylen zum Unterschied vom Trinitrobenzol ungefärbt, wenn man die Lösungen in absolutem Alkohol mit Hydrazinhydrat versetzt, und krystallisieren unverbunden wieder aus.

Trinitrotoluol bildet wohl eine rote Lösung, aber wir konnten daraus keine reinen Krystalle gewinnen, da das rote Additionsprodukt auf dem Tonteller sofort entfärbt wird unter Hydrazinverlust und Rückbildung von Trinitrotoluol.

Trinitrobenzol-dis-hydrazin, $C_6H_3(NO_2)_3, 2NH_2.NH_2$,

wird dargestellt, indem man zu der Lösung von 1 g Trinitrobenzol in 90 cem absolutem Alkohol die reichlich doppelt molekulare Menge Hydrazin hinzufügt. Sofort tritt tiefrote Färbung auf, und nach kurzem Verweilen bei 0° scheiden sich metallisch grün glänzende Prismen mit aufgesetzten Domen ab, die im durchfallenden Licht tiefrot erscheinen. Nach kurzem Waschen mit eiskaltem, absolutem Alkohol und Trocknen im Vakuum ist die Verbindung vollkommen rein.

0.1300 g Sbst.: 0.1252 g CO₂, 0.0512 g H₂O. — 0.0944 g Sbst.: 30.4 cem N (19°, 720 mm).

$C_6H_3(NO_2)_3, 2N_2H_4$. Ber. C 25.99, H 3.97, N 35.38.

Gef. » 26.26, » 4.37, » 35.26.

Die Krystalle schmelzen bei 122—123° unter lebhafter Gasentwicklung und verpuffen bei schnellem Erhitzen über freier Flamme. Äther und Benzol lösen nicht, Alkohol erst in der Wärme mit roter Farbe. Durch Wasser er-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 1086 [1906]. ²⁾ Diese Berichte **42**, 4325 [1909].

folgt sogleich Spaltung, die beim Erwärmen nach wenigen Minuten vollständig ist. In Lösung geht das freie Hydrazin und zurückbleibt das unveränderte Trinitrobenzol. Dieses wurde außer durch den Schmp. 122—123° auch durch eine Stickstoffbestimmung identifiziert.

0.1128 g Sbst. nach Dumas: 20.6 ccm N (18.5°, 718.5 mm).

$C_6H_3(NO_2)_3$. Ber. N 19.71. Gef. N 19.87.

Das Hydrazin wiesen wir mit der Fehlingschen Lösung nach und bestimmten es quantitativ durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure und Kongo als Indicator: gefunden 22.16 % Hydrazin, berechnet 23.10 % Hydrazin.

Dieses Trinitrobenzol-dis-hydrazin übertrifft die Hydrazinsalze der Nitrophenole nach Tiefe und Stärke der Färbung sehr bedeutend. Während die $\frac{1}{20}$ -molare Lösung von 1.065 g Trinitrobenzol in 100 ccm Sprit nach Zusatz von 2 ccm Hydrazinhydrat tiefrot erscheint, wird die gleichfalls $\frac{1}{20}$ -molare Lösung von *p*-Nitrophenol nur gelb, die von *o*-Nitrophenol orangegelb; Pikrinsäure liefert sofort das bekannte gelbe Salz als Niederschlag. Auch das Hydrazinsalz vom *o*-Nitrophenol ist in Alkohol schwer löslich, ca. 1:100, und fällt alsbald in langgestreckten, rechteckigen Platten aus, die parallel der Längsachse auslöschend und schönen Pleochroismus von hellgelb nach orange zeigen.

0.1224 g Sbst.: 0.1904 g CO₂, 0.0590 g H₂O. — 0.1158 g Sbst.: 25.2 ccm N (15°, 714 mm).

NO₂.C₆H₄.OH, N₂H₄. Ber. C 42.10, H 5.26, N 24.56.

Gef. » 42.35, » 5.34, » 23.91.

Durch verdünnte Schwefelsäure in Gegenwart von Sprit erfolgt glatte Spaltung in Hydrazinsulfat und *o*-Nitrophenol.

p-Nitrophenol-Hydrazin ist in Sprit leichter löslich als das vorhergehende Salz und krystallisiert erst beim Einengen der citronengelben Lösung in langgestreckten, flachen, orangegelben Prismen, von orangegelb nach braun-gelb pleochroitisch.

Trinitrobenzol-Phenylhydrazin, C₆H₃(NO₂)₃.N₂H₃.C₆H₅.

Fügt man zu der Lösung von 1 g Trinitrobenzol in 50 ccm absolutem Alkohol 3 ccm Phenylhydrazin, so färbt sich die Flüssigkeit tiefrot und scheidet in der Kälte alsbald dunkelrote Krystalle ab: langgestreckte, flache Prismen, vierseitig mit lebhaften Polarisationsfarben, parallel der Längsrichtung auslöschend, von rot nach gelb pleochroitisch.

0.1350 g Sbst.: 0.2228 g CO₂, 0.0448 g H₂O. — 0.1234 g Sbst.: 24 ccm N (16°, 719 mm).

C₆H₃(NO₂)₃.N₂H₃.C₆H₅. Ber. C 44.86, H 3.42, N 21.80.

Gef. » 45.01, » 3.68, » 21.43.

Die Krystalle sintern bei 75—80° zusammen und zerfallen bei höherer Temperatur mit Verpuffung.

Äther löst mit gelber, Alkohol und Benzol mit gelbroter Farbe.

Die Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktniedrigung in Benzol ergab Mol. = 163, woraus folgt, daß die Verbindung C₆H₃(NO₂)₃.N₂H₃.C₆H₅ Mol. = 321 in Lösung weitgehend dissoziiert wird.

Verdünnte Salzsäure scheidet neben Trinitrobenzol das schwerlösliche Phenylhydrazin-chlorhydrat ab. Verdünnte Kalilauge löst mit derselben gelb-roten Farbe, wie sie das Trinitrobenzol allein liefert; dann erfolgt unter Gasentwicklung Zersetzung des Phenylhydrazins.

Dis-Trinitrobenzol-Azobenzol, $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3]_2, \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Aus der Lösung von 1 g Trinitrobenzol und 1.5 g Azobenzol in 50 ccm absolutem Alkohol scheiden sich in der Kälte orangefarbene Krystalle ab: viereckige Platten mit einem Winkel von ca. 85° und sehr lebhaften Polarisationsfarben.

0.1458 g Sbst.: 0.2530 g CO_2 , 0.0366 g H_2O . — 0.1428 g Sbst.: 24.6 ccm N (16° , 721 mm).

$2 \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3, 1 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Ber. C 47.36, H 2.63, N 18.42.

Gef. » 47.32, » 2.78, » 19.03.

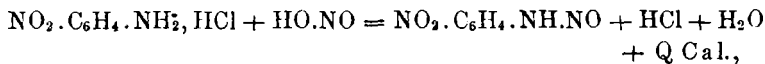
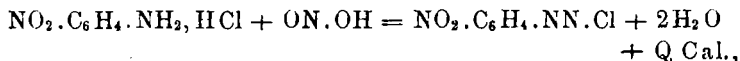
Bei $131\text{--}132^\circ$ schmelzen die Krystalle zu einer roten Flüssigkeit, die beim Überhitzen verpufft. Alkohol, Äther, Benzol lösen mit einer von der des Azobenzols kaum verschiedenen gelben Farbe.

Die Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol ließ die fast vollkommene Spaltung in die Komponenten erkennen.

277. W. Swientoslawski: Diazo- und Azoverbindungen. Thermochemische Untersuchung. III.

(Eingegangen am 6. Mai 1910.)

In der vorliegenden Mitteilung¹⁾ gehen wir zu der Thermochemie des Diazo-*p*-nitro-benzols über. Die in diesem Fall stattfindende Isomerisation der Diazoverbindung wurde in dem Calorimeter durchgeführt und die mit diesem Prozeß verbundene Wärmetönung gemessen. Die wichtigsten aus der Zahl der beobachteten Tatsachen sind diejenigen, welche einerseits zu der fast vollständigen Übereinstimmung der Wärmetönungen zweier Prozesse:



andererseits zu der Pseudosalz-Bildungswärme der Isodiazoverbindung führen. Es ist aber zu beachten, daß die geringe Löslichkeit des *p*-Nitranilins in Wasser die Ausführung der Prozesse merklich erschwert. Deshalb behalten wir uns vor, eine Korrektur einzuführen, wenn weitere Untersuchungen, die mit anderen Diazoverbindungen durchgeführt werden, neues Material hervorbringen.

¹⁾ Mitteilung I und II vgl. diese Berichte **43**, 1479, 1488 [1910].