

151. W. Borsche: Über die Kondensation  
von 2.4.6-Trinitrophenyl-hydrazin mit Chinonen.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 1. April 1921.)

Wie ich vor längerer Zeit an anderer Stelle<sup>1)</sup> gezeigt habe, läßt sich die Zinckesche Methode zur Darstellung von Oxy-azoverbindungen der Naphthaliureihe, die in der Einwirkung von primären aromatischen Hydrazinen auf Naphthochinone besteht, auf die Chinone der Benzolreihe übertragen, wenn man dabei statt des einfachen Phenyl-hydrazins sein 2-Nitroderivat oder 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin verwendet. 2.4.6-Trinitrophenyl-hydrazin konnte ich dagegen mit Chinonen nicht in derselben Weise umsetzen, ohne daß eine einleuchtende theoretische Erklärung dafür zu finden gewesen wäre. Ich habe deshalb diese Versuche gelegentlich in abgeänderter Form wiederholt und nunmehr mit Erfolg: Unter geeigneten Bedingungen vereinigt sich auch Pikryl-hydrazin mit Chinonen recht glatt zu Trinitro-oxy-azoverbindungen. Daß mir ihre Isolierung früher nicht gelang, ist vermutlich auf ihre unerwartet große Empfindlichkeit zurückzuführen, die sie nicht so sehr als Abkömmlinge des beständigen 4-Oxy-azobenzols wie als acylierte *p*-Oxyaryldiimide erscheinen läßt. Sie werden z. B. ganz ähnlich wie diese<sup>2)</sup> schon bei gewöhnlicher Temperatur durch verd. Alkalilauge schnell in N<sub>2</sub>, Pikrinsäure und die entsprechenden Phenole zerlegt.

Versuche.

2.4.6-Trinitrophenyl-hydrazin und Benzochinon: 2.4.6-Trinitro-4'-oxy-azobenzol, (NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.N:N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OH.

Eine Lösung von 4.88 g Pikryl-hydrazin<sup>3)</sup> in 400 cm heißem Alkohol + 40 ccm rauchender Salzsäure wird nach völligem Erkalten erst mit 2.16 g *p*-Benzochinon in 65 ccm Alkohol, dann mit 360 ccm Wasser vermischt. Am nächsten Tage hat sich die Oxy-azoverbindung fast vollständig in großen orangeroten Blättern abgeschieden

<sup>1)</sup> A. 357, 171 [1907].

<sup>2)</sup> Vergl. Borsche und Ockinga, A. 340, 85 [1905].

<sup>3)</sup> Rohprodukt, dargestellt nach Curtius und Dedichen, J. pr. [2] 50, 271 [1894]: 10 g Pikrylchlorid in 300 ccm Alkohol werden bei Zimmertemperatur unter gutem Umschütteln und Wasserkühlung langsam mit 4.4 g käufli. 90-proz. Hydrazin-hydrat versetzt. Der Niederschlag wird am nächsten Tage abgesaugt und mit Wasser und Alkohol ausgewaschen. Ausbeute 8.2 g. Löslichkeit in siedendem Alkohol etwa 1:75.

(4.9 g). Die Mutterlauge, in einer großen Schale freiwilliger Verdunstung überlassen, liefert nur noch wenig (0.65 g) davon in ziemlich unreiner Form.

Das rohe Trinitro-oxy-azobenzol wird beim Erwärmen mit Alkohol unter langsamer Gasentwicklung allmählich verändert. Man krystallisiert es deshalb besser aus verd. Essigsäure um (auf 3 g 30 ccm Eisessig + 10 ccm Wasser) und erhält es so in dunkelroten, blau schimmernden Nadeln vom Schmp. 194—195°. Alkalilauge oder Ammoniak löst es purpurrot, konz. Schwefelsäure orangerot. Rührt man die schwefelsaure Lösung in Eiswasser ein, so fällt es in orangefarbenen Flocken unverändert wieder aus (Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren 194—195°). Dagegen verändert sich die alkalische Lösung sehr schnell. Ihre Farbe schlägt in ein schmutziges Braun um; sie schäumt auf und gibt danach beim Ansäuern eine flockige braune Fällung, die sich allmählich als schwarzes, halbfestes Harz zu Boden setzt. Es besteht in der Hauptsache aus Pikrinsäure und Phenol, die sich auch in der wäßrigen Mutterlauge davon unschwer nachweisen lassen.

0.1155 g Sbst.: 0.1835 g CO<sub>2</sub>, 0.0252 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub> (333.17). Ber. C 43.24, H 2.12.

Gef. > 43.35, > 2.44.

Aus den unreinen Präparaten, in denen ich Trinitro-oxy-azobenzol beim Ausprobieren der besten Darstellungsbedingungen zunächst erhielt, habe ich es durch Benzoylieren in Pyridin in Form seiner schwer löslichen Benzoylverbindung abgeschieden. Sie krystallisiert aus Eisessig in mehrere Zentimeter langen, flachen Nadeln von orangeroter Farbe und schmilzt bei 191°

0.0980 g Sbst.: 0.1883 g CO<sub>2</sub>, 0.0262 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>O<sub>8</sub>N<sub>5</sub>. Ber. C 52.18, H 2.54.

Gef. > 52.41, > 2.90.

2.4.6-Trinitrophenyl-hydrazin und Toluchinon: 3'-Methyl-2.4.6-trinitro-4'-oxy-azobenzol, (NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.N:N.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>).OH.

Aus Pikryl-hydrazin und Toluchinon nach demselben Verfahren wie die nicht methylierte Verbindung. Aus verd. Essigsäure (auf 2 g 40 ccm Eisessig + 10 ccm Wasser) granatrote Täfelchen vom Schmp. 196°, die exsiccator-trocken noch 1 Mol. Wasser enthielten:

0.1158 g Sbst.: 0.1823 g CO<sub>2</sub>, 0.0288 g H<sub>2</sub>O. — 0.1150 g Sbst.: 0.1801 g CO<sub>2</sub>, 0.0374 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>O (365.21) Ber. C 42.74, H 3.03.

Gef. > 42.96, 42.82, > 2.78, 3.40.

Erst nach mehrstündigem Trocknen bei 110—120° waren sie wasserfrei:

0.1760 g Sbst.: 0.2898 g CO<sub>2</sub>, 0.0434 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub> (347.19). Ber. C 44.95, H 2.61.

Gef. » 44.92, » 2.76.

Farbe der Lösung in verd. Natronlauge blaurot, in konz. Schwefelsäure orangerot.

2.4.6-Trinitrophenyl-hydrazin und Thymochinon: 2'-Methyl-5'-isopropyl-2.4.6-trinitro-4'-oxy-azobenzol,  
(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.N:N.C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>).OH.

Thymochinon, in dem beide Carbonyle *ortho*-substituiert sind, reagiert, wie zu erwarten, mit Pikryl-hydrazin erheblich weniger glatt wie Benzo- und Toluchinon. Bringt man äquimolekulare Mengen davon unter den oben angegebenen Bedingungen zusammen, so wird ein Teil des Hydrazins unverändert zurückgewonnen. Aus dem Filtrat davon scheiden sich bei freiwilligem Verdunsten orangerote irisierende Blättchen ab, die nach dem Umlösen aus verd. Alkohol bei 142—144° u. Zers. schmelzen und auf 1 Mol. der Trinitro-oxy-azoverbindung noch je 1 Mol. Pikryl-hydrazin und Salzsäure enthalten:

0.1284 g Sbst.: 0.1845 g CO<sub>2</sub>. — 0.1333 g Sbst.: 0.1911 g CO<sub>2</sub>, 0.0392 g H<sub>2</sub>O. — 0.1169 g Sbst.: 0.1672 g CO<sub>2</sub>, 0.0342 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>O<sub>13</sub>N<sub>10</sub>Cl (668.84). Ber. C 39.49, H 3.17.

Gef. » 39.30, 39.10, 39.00, » —, 3.30, 3.27.

Dagegen krystallisiert aus ihrer Lösung in Eisessig bei vorsichtigem Verdünnen reines Methyl-isopropyl-trinitro-oxy-azobenzol in gelbten Blättchen vom Schmp. 162—163°, in Natronlauge violett, in Schwefelsäure orangerot löslich. Ausbeute aus 1.64 g Thymochinon 1.2 g.

0.1798 g Sbst.: 0.3270 g CO<sub>2</sub>, 0.0603 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub> (389.25) Ber. C 49.35, H 3.88.

Gef. » 49.62, » 3.75.

2.4.6-Trinitrophenyl-hydrazin und  $\alpha$ -Naphthochinon: 4-[2'.4'.6'-Trinitro-benzolazo]-1-naphthol,  
(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.N:N.C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>.OH.

Schlägt sich beim Zusammentreffen der Komponenten in wäßrig-alkoholischer Salzsäure allmählich als rotbraunes Pulver nieder, bildet nach dem Umkrystallisieren aus viel siedendem Eisessig dunkelrote, blau schimmernde Kryställchen und schmilzt bei 249° unter Zersetzung. In Natronlauge blaviolett, in Schwefelsäure mit purpurroter Farbe löslich.

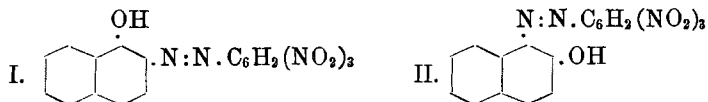
0.1472 g Sbst.: 0.2699 g CO<sub>2</sub>, 0.0338 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub> (383.20). Ber. C 50.12, H 2.37.

Gef. » 50.02, » 2.57.

2'.4'.6'-Trinitrophenyl-hydrazin und  $\beta$ -Naphthochinon:2-[2.4.6-Trinitro-benzolazo]-1-naphthol (I).

Isomer mit dem Kupplungsprodukt aus diazotiertem Pikramid und  $\beta$ -Naphthol (II.)<sup>1)</sup>. Aus Eisessig, der es merklich schwerer



aufnimmt als die 1.4-Verbindung, kugelig vereinigte braune Nadelchen vom Schmp. 230° u. Zers., die sich in Natronlauge mit violetter, in Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe lösen.

0.1654 g Sbst.: 0.3062 g CO<sub>2</sub>, 0.0406 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub> (383.20). Ber. C 50.12, H 2.37.

Gef. » 50.51, » 2.57.

2.4.6-Trinitrophenyl-hydrazin und *p*-Benzochinon-oxim: 4.4'-Bis-[2''.4''.6''-trinitro-benzolazo]-azoxybenzol, (NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.N:N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N<sub>2</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N:N.C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.

Die wie üblich bereitete, stark salzsaure Lösung von 2.44 g Pikryl-hydrazin in verd. Alkohol verfärbte sich beim Vermischen mit einer alkoholischen Lösung von 1.23 g Chinon-oxim von orange rot nach dunkelbraun, trübte sich nach einiger Zeit und hatte nach 24 Stdn. rotbraune Krystallflocken einer Verbindung von Chinon-oxim-pikrylhydrazon mit Pikryl-hydrazin (1.25 g) ausgeschieden, die sich bei 165—166° zersetzte. Bei dem Versuch, sie durch kochenden Eisessig zu zerlegen, verwandelte sie sich in mattbraune Nadelchen von Bis-[trinitro-benzolazo]-azoxybenzol (0.6 g), die nach dem Auswaschen mit Eisessig und Alkohol bei 321° unter Entflammung verpufften.

0.1798 g Sbst.: 0.2782 g CO<sub>2</sub>, 0.0316 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>O<sub>13</sub>N<sub>12</sub> (676.32). Ber. C 42.60, H 1.79.

Gef. » 42.21, » 1.96.

<sup>1)</sup> Mißlin, Helv. chim. act. 3, 636 [1920].