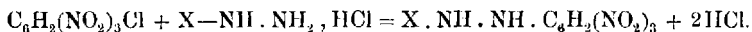


XXXVIII. Zur Kenntniss symmetrischer Nitrophenylhydrazine der aromatischen Reihe;

von

C. Willgerodt.

Symmetrische Pikrylhydrazine lassen sich ausser der von E. Fischer gegebenen Methode auch in der Weise gewinnen, dass man 1 Mol. Pikrylchlorid und 1 Mol. des salzsauren Salzes des aromatischen Hydrazins in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zur Einwirkung bringt. Die Umsetzung der zusammentreffenden Verbindungen erfolgt unter diesen Verhältnissen nach der folgenden Gleichung:



Auf diesem Wege wurden bisher dargestellt: Pikrylphenyl-, Pikryl-o- und p-tolyl-, sowie auch das Pikryl- α -naphthylhydrazin.

Alle diese Hydrazine haben keinen Schmelzpunkt, sondern sie zersetzen sich beim Erhitzen. Der Zersetzungspunkt dieser Art Verbindungen kann, wie mir E. Fischer auf eine diesbezügliche Mittheilung bereits vor längerer Zeit brieflich bemerkte, verschieden ausfallen. Zum Beweise für diese richtige Anschauung theile ich mit, dass der Zersetzungspunkt des Pikrylhydrazins variirt mit der Feinheit der Substanz. Pikrylhydrazin, dargestellt in ätherischer Lösung, sieht ziegelroth aus, ist pulverförmig und zeigt einen Zersetzungspunkt von 177° ; wird dasselbe aus Alkohol umkrystallisirt, so erhöht sich der Zersetzungspunkt auf 181° ; pulvert man diese grösseren, weit dunkleren Krystalle, so zersetzen sie sich wieder bei 177° .

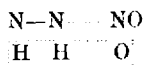
Die Wandelbarkeit der symmetrischen aromatischen Nitrophenylhydrazine in der Wärme habe ich seit dem Jahre 1886 zum Gegenstande meiner Untersuchungen gemacht, und ich stehe heute noch inmitten der Arbeit, die ich auch fortzusetzen gedenke. Ich beabsichtige festzustellen, welcher Art diejenigen Verbindungen sind, die entstehen, wenn man gedachte Hydrazine für sich in Gegenwart von Luft und Sauerstoff, sowie auch von Kohlensäure bis zu ihrer Zersetzung oder Umsetzung erhitzt, und weiter, welcher Art diejenigen Substanzen

sind, die erzeugt werden, wenn man die Nitrohydrazine in Gegenwart von Flüssigkeiten bei erhöhter Temperatur behandelt. Durch die über dieses Thema ausgeführten Versuche bin ich zu der Erkenntniss gelangt, dass die Flüssigkeiten, in deren Gegenwart man Nitrohydrazine erhitzt, auf verschiedene Weise wirken können:

1. Dieselben sind nur wärmeführende, zugleich aber auch schützende Medien; dies ist immer dann der Fall, wenn sie sich mit den Nitrohydrazinen nicht umzusetzen vermögen. Zu diesen Flüssigkeiten zählen: Wasser, wässrige Salzsäure, Benzol und höchst wahrscheinlich auch reiner Eisessig.

Liegt der Siedepunkt dieser wärmeführenden Mittel hoch genug, so vollzieht sich die Umwandlung der Nitrohydrazine bereits durch Kochen am Rückflusskühler. Bei Anwendung von Wasser, Salzsäure, sowie überhaupt bei allen denjenigen Flüssigkeiten, welche das Nitrohydrazin nicht zu lösen vermögen oder deren Siedepunkte nicht hoch liegen, vollziehe man die Reaction in zugeschmolzenen Glasröhren. Aether und Chloroform lassen sich bei gewöhnlichem Druck nicht als wärmeführende umsetzende Medien verwenden: selbst bei tagelangem Kochen des Pikrylhydrazins mit diesen Lösungsmitteln am Rückflusskühler tritt keine wahrnehmbare Veränderung desselben ein.

Die Art der Umsetzung der Nitrohydrazine in Gegenwart wärmeführender Medien kann eine mehrfache sein; die einfachste Erklärung des sich zunächst vollziehenden Processes ist und bleibt die von mir schon im Jahre 1886 gegebene: Die beiden noch vorhandenen Hydrazinwasserstoffatome reduciren eine Nitro- zur Nitrosogruppe:



Weiter ist es dann aber denkbar, dass eine solche Nitrosoazoverbindung durch weitere Reduction, veranlasst durch noch unverändertes Hydrazin, in einen Dinitroso- oder auch Azoxykörper übergeführt wird, u. s. w.

2. Die Flüssigkeiten, mit denen man die Nitrohydrazine kocht, oxydiren dieselben zu Nitroazoverbindungen; als solche Oxydationsmittel sind Chromsäurelösung, eine Lösung von

übermangansaurem Kali und verdünnte Salpetersäure etc. zu betrachten.

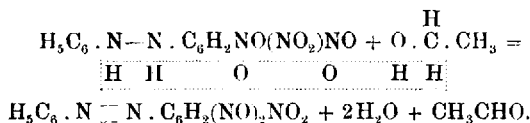
3. Die Flüssigkeiten, mit denen man die Nitrohydrazine kocht, spalten das gegebene Produkt: es geschieht dies durch wässrige Laugen u. s. w.

4. Die Flüssigkeiten, mit denen man die Nitrohydrazine in der Hitze behandelt, wirken als Reductionsmittel und veranlassen eine tiefer gehende Reduction als die einfach wärme-führenden Medien, vorzüglich dann, wenn eine solche durch die Anwesenheit mehrerer Nitrogruppen ermöglicht wird. Zu ihnen zählen: Aethylalkohol, Methylalkohol, Ameisensäure, Aceton und unter Umständen sehr wahrscheinlich auch die Essigsäure und andere oxydirbare Substanzen.

Als Belege für diese Thatsache lasse ich nur einige Versuche hier folgen, welche mit dem Pikrylhydrazin ausgeführt worden sind. Kocht man E. Fischer's Trinitrohydrazobenzol mit Aethylalkohol am Rückflusskühler, so bildet sich unter Aldehydentwicklung nach und nach eine gelbe Substanz, die selbst nach 40stündigem Kochen mit Eisessig nicht mehr umgeändert werden kann; ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 219° bis 220° . Die kleinste empirische Formel dieser Verbindung ist nach den folgenden Analysen $C_{12}H_7N_6O_4$:

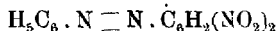
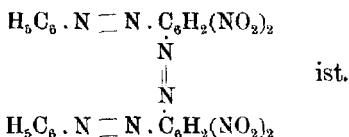
	Berechnet:	Gefunden:
C	50,53	50,84 %
H	2,46	2,38 „
N	24,56	24,19 „

Es ist somit sehr wahrscheinlich, dass in derselben das Dinitroso-nitro-azobenzol, $H_5C_6 \cdot N \equiv N \cdot C_6H_2(NO)_2NO_2$, vorliegt, welches sich dann nach folgender Umsetzungsgleichung bilden würde:

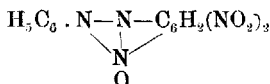


Die Raoult'sche Molekulargrössebestimmung liess sich ebenso wenig mit dieser, als auch mit derjenigen Substanz ausführen, die aus dem Pikrylhydrazin durch Kochen mit Eisessig entsteht, und deren Schmelzpunkt zwischen 249° bis 250° liegt. Beide Verbindungen krystallisiren während der Opera-

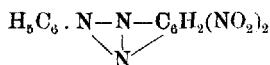
tion aus dem Eisessig fast gänzlich aus. Es ist somit immerhin noch möglich, dass der durch Kochen mit Alkohol entstehende Körper das polymere Azodinitroazobenzol der Formel:



Jedenfalls ist es sehr auffällig, dass bis jetzt keine der von uns dargestellten, hierher zählenden Verbindungen die Liebermann'sche Nitrosoreaction zu liefern vermag. Die Constatirung dieser Thatsache hat mich schon lange veranlasst, Formeln zu entwerfen, die derselben auch dann nicht widersprechen, wenn die kleinsten empirischen Formeln die richtigen sind, so z. B.:



für das fragliche Dinitro-nitroso- und



für Dinitrosonitroazobenzol.

Wird Pikrylhydrazin mit Methylalkohol gekocht, so scheidet sich aus demselben schon nach mehreren Stunden ein gelbes Pulver von Dinitroso-nitroazobenzol ab.

Beim Kochen mit Ameisensäure bildet sich aus dem Trinitrohydrazobenzol unter Kohlensäureentwicklung ein Gemisch verschiedener Körper, wovon der eine, noch nicht vollkommen gereinigt, gegen 225°, ein anderer, zweimal aus Eisessig umkrystallisirt, bei 233° schmilzt. Bei der Verbrennung lieferte der letztere folgende Daten:

	Gefunden:	Berechnet auf $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_4$:	Berechnet auf $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_5$:
C	49,56	50,53	47,84 %
H	2,77	2,46	2,3 „

Dieser Versuch lehrt somit, dass die Ameisensäure, abgesehen vom Preise, ungeeignet ist für die einfache Darstellung von reinem Dinitro-nitroso-¹⁾ oder auch Dinitroso-nitro-azobenzol. Beachtenswerth ist übrigens die merkwürdige Uebereinstimmung der Schmelzpunkte dieser Körper mit denen der-

¹⁾ Ber. 1889, S. 1664.

jenigen Verbindungen, die entstehen, wenn man salzsaures Phenylhydrazin mit alkoholischer Pikrylchloridlösung kocht¹⁾

Erhitzt man Pikrylhydrazin mit reinem Aceton am Rückflusskühler, so scheint sich das Lösungsmittel nur als wärme-führendes Medium zu verhalten, man erhält einen Körper, der sofort den Schmelzpunkt 248° zeigt. Schliesst man dagegen Trinitrohydrazobenzol mit Aceton in Röhren ein, so bildet sich schon bei einer Temperatur von 120° Dinitroso-nitro-azobenzol vom Schmelzp. 218°. Die Acetonmutterlauge reagirt in diesem Falle sauer, ein Beweis dafür, dass ein Theil des Acetons bei der gegebenen Temperatur zu Säuren oxydirt, und das Nitroprodukt durch dasselbe weiter reducirt worden ist. Auch auf das vermeintliche Dinitro-nitroso-azobenzol wirkt das Aceton in geschlossenem Rohr schon bei 120° ein: der Schmelzpunkt der Verbindung fällt, und die davon gewonnene Mutterlauge reagirt sauer.

Um zum Trinitrosoazobenzol zu gelangen, habe ich Pikrylhydrazin und die Nitrosonitroazobenzole mit Phenylhydrazin oder auch salzsaurem Phenylhydrazin und Alkohol auf 120° in geschlossenen Röhren erhitzt. Nach der Reaction sehen die alkoholischen Lösungen dunkelroth aus und verbreiten einen intensiven süsslichen Geruch. Mit der Untersuchung der entstandenen Körper bin ich noch beschäftigt.

5. Aromatische Nitrohydrazine werden mit organischen Basen, also mit Anilin, den Toluidinen u. s. w. für sich oder auch in alkoholischer Lösung erhitzt. Der Zweck dieser Arbeiten ist der, die Nitrohydrazine in erster Linie in Nitro-nitrosoazoverbindungen und diese in Polyazoverbindungen überzuführen. Kocht man z. B. Pikrylhydrazin mit Anilin am Rückflusskühler, so erhält man augenscheinlich denselben Körper, als wenn man das vermeintliche Dinitro-nitrosoazobenzol mit derselben Base behandelt.

Was nun die meine Arbeit über das Pikrylhydrazin betreffende Abhandlung des Herrn Freund²⁾ anbetrifft, so habe ich darüber zunächst zu bemerken, dass meine erste Publication³⁾

¹⁾ Dies. Journ. [2] 37, 357.

²⁾ Ber. 1889, S. 1664.

³⁾ Tageblatt der 59. Vers. d. Naturf. u. Aerzte zu Berlin, 7, 268 und Chemiker-Zeitung 1886, 1240.

über diesen Gegenstand vom Jahre 1886 übersehen worden ist. In derselben sprach ich denjenigen Körper, der aus dem Trinitrohydrazobenzol durch Kochen mit Salzsäure und Eisessig entsteht, auf Grund vorliegender Analysen — dieselben sind höchstwahrscheinlich mit einer Substanz ausgeführt worden, die durch Kochen mit Salzsäure erzielt wurde — als Dinitro-nitroso-azobenzol an; die tiefer schmelzende Verbindung, die beim Kochen des salzsauren Phenylhydrazins mit Pikrylchlorid in alkoholischer Lösung entsteht, entsprach der Formel



Später wurden wir durch die vielen Verbrennungen, die wir mit der durch Kochen mit Eisessig erhaltenen, bei $247,5^\circ$ schmelzenden Substanz ausführten, gezwungen, anzunehmen, dass dieselbe Dinitroso-nitroazobenzol sei, da der hohe Kohlenstoffgehalt weit eher für diese, als jene Verbindung sprach. Der von mir geführte Nachweis, dass alkoholische Lösungen von Pikrylchlorid und salzsaurem Phenylhydrazin in der Kälte das E. Fischer'sche Trinitrohydrazobenzol vom Schmelzp. 181° liefern, führten nun zu dem Schlusse: die beiden bei $247,5^\circ$ und 219° schmelzenden, durch Kochen des Pikrylhydrazins mit Eisessig und Alkohol entstehenden Körper sind isomer und entsprechen den folgenden Formeln:



Durch die Resultate, die ich mit O. Mayer bei einer, der früheren analogen Arbeit über das p-Tolylhydrazin, das mit Pikrylchlorid und α -Dinitro-chlorbenzol behandelt wurde, erhalten habe, sah ich mich gezwungen, in meinen Folgerungen noch einen Schritt weiter zu gehen. Da die beiden Körper, die man aus dem p-Tolyl-dinitrohydrazobenzol beim Kochen mit Eisessig und Alkohol erhält, physikalisch verschieden sind, so können dieselben, falls ihre Isomerie bewiesen wird, nicht mehr durch eine verschiedene Stellung der Nitrosogruppen im Molekül erklärt werden. Bei der Wichtigkeit der Sache habe ich mich schon längst veranlasst gesehen, die mit Ferko ausgeführte Arbeit zu wiederholen, um sie vollständig zu klären. Durch Kochen des Pikrylhydrazins mit Eisessig habe ich einen

scheinbar reinen Körper vom Schmelzp. 249° — 250° erhalten; ich habe denselben an verschiedenen Orten nach verschiedenen Methoden verbrennen lassen, und es ist wiederum viel zu viel Kohlenstoff, auf Dinitro-nitrosoazobenzol berechnet, gefunden worden. Da ich nun auch mit O. Mayer bei der Bearbeitung von Pikryl-p-tolylhydrazin dieselben Erfahrungen machen musste, so ist für mich die aufklärende Arbeit noch nicht beendet, ich werde dieselbe vielmehr bis zu einem befriedigenden Abschlusse fortsetzen.

Herr Freund hat die Frage allerdings bereits „endgültig“ entschieden, dass ein bei 248° schmelzendes, aus dem Trinitrohydrazobenzol entstehendes Präparat der Formel $C_{12}H_7N_5O_5$ entspricht. Dass dies der Fall ist mit demjenigen Produkt, welches durch Erhitzen mit Benzol entsteht, daran ist nach den gegebenen Analysen nicht zu zweifeln. Ob aber Herr Freund diejenige Verbindung, welche durch Kochen mit Eisessig entsteht, analysirt hat, das geht aus seiner Veröffentlichung nicht hervor, und gerade dies hätte derselbe betonen müssen.

Nach meiner Auffassung hatte Herr Freund, der meine und Ferko's Veröffentlichung kannte, nachdem er constatirt hatte, dass sich beim Erhitzen des Trinitrohydrazobenzols mit Benzol Dinitro-nitrosoazobenzol bildet, nichts weiter in dieser Angelegenheit zu thun, als nachzuweisen, dass auch diejenige Substanz, die mit Hülfe der Willgerodt-Ferko'schen Methode vom Pikrylhydrazin derivirt, mit der seinigen identisch ist; statt dessen legt er das Hauptgewicht darauf, klar zu legen, dass er die Wandelbarkeit des Pikrylhydrazins beim Kochen mit Eisessig selbständig gefunden habe, und erst nach dieser Mittheilung verweist er auf unsere Arbeit.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass diese Polemik die Redaction der Ber. d. d. chem. Gesellschaft zu verantworten hat. Dieselbe wäre vermieden worden, wenn der Herr Redacteur den Herrn Freund auf meinen 1886 zu Berlin gehaltenen Vortrag, den derselbe kennen musste, verwiesen, und wenn er ihn weiter darauf aufmerksam gemacht hätte, dass es nicht statthaft ist, von anderen bereits bekannt gegebene und gekannte Darstellungsmethoden als die seinigen zu veröffentlichen.

Freiburg i. B., den 12. August 1889.