

Acylderivate des 2,4-Dinitrophenylhydrazins als acidobasische Indikatoren

^aA. BERKOVIČ, ^bE. SIDÓOVÁ und ^cP. MAJER

^a*Institut für analytische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule, Bratislava 1*

^b*Chemisches Institut der Komenský-Universität, Bratislava 1*

^c*Institut für analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät an der Komenský-Universität, Bratislava 1*

Eingegangen am 21. Juli 1969

Es werden einige Acylderivate des 2,4-Dinitrophenylhydrazins beschrieben und die Möglichkeiten deren Nutzbarmachung als acidobasische Indikatoren untersucht. Es wurden spektrophotometrische Messungen im ultravioletten, sichtbaren und ultraroten Bereich vorgenommen und die pK_1 -Werte ermittelt. Aus pH-metrischen Titrationsen wurden die pH-Bereiche für den Farbumschlag der untersuchten Stoffe bestimmt. Diese weisen einen scharfen Farbumschlag auf und sind für Titrationsen von schwachen Säuren im Umfang der Dissoziationskonstante $K = 10^{-4} - 10^{-6}$ geeignet. In der vorliegenden Arbeit wird über den Einfluß der Nitrogruppen auf den Farbumschlag der Stoffe diskutiert.

Some acyl derivatives of 2,4-dinitrophenylhydrazine were described and the possibility to use them as acid-base indicators was examined. Spectrophotometric measurements were recorded in ultraviolet, visible and infrared range and the pK_1 values were determined. pH Regions for the change of colour of the investigated substances were established basing upon pH-metric titrations. It has been found that the change in colour is sharp enough and the substances are convenient for titrations of weak acids in the dissociation constant range $K = 10^{-4} - 10^{-6}$. The influence of nitro groups upon the change of colour is discussed.

Die Färbung der Lösungen des 2,4-Dinitrophenylhydrazins, sowie auch der Mononitrophenylhydrazine und einiger deren Derivate, hängt in erheblichem Maße vom pH des Mediums ab [1–5]. In der vorliegenden Arbeit werden einige Stoffe beschrieben, die aus den entsprechenden Säureanhydriden durch Reaktion mit Nitrophenylhydrazinen im Medium von Essigsäure hergestellt wurden. Die physikalisch-chemische Untersuchung erstreckte sich auch auf die in der Arbeit [6] beschriebenen Stoffe, u. zw. auf *N*-(2,4-Dinitroanilino)-7-oxa-bicyclo[2,2,1]hept-5-en-2,3-dicarboximid und *N*-Acetyl-2,4-dinitrophenylhydrazin [7].

Experimenteller Teil

Herstellung der Stoffe

Eine Übersicht über die experimentellen Angaben und physikalischen Konstanten der hergestellten Stoffe verschafft Tabelle 1.

Tabelle 1

Übersicht über die hergestellten Stoffe

Stoff	Summenformel	<i>M</i>	Berechnet/ /gefunden	Ausbeute [%]	Fp. °C (Kofler)	Charakteristische Wellenzahlen [cm ⁻¹]		Literatur
			% N			$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$	
<i>I</i>	C ₁₅ H ₁₂ N ₄ O ₆	344,28	16,27 16,31	83,7	246,5—247,5	1745	3350	*
<i>II</i>	C ₁₄ H ₁₀ N ₄ O ₇	346,25	16,18 16,20	89,0	234,0—235,0	1745	3350	[6]
<i>III</i>	C ₁₅ H ₆ N ₄ O ₆ Cl ₆	550,97	10,17 9,93	37,4	247,5—249,0	1745	3350	*
<i>IV</i>	C ₉ H ₈ N ₄ O ₆	240,18	23,32 23,05	67,5	196,5—198,5	1680	3350	[7]
<i>V</i>	C ₁₅ H ₇ N ₃ O ₄ Cl ₆	505,97	8,30 8,44	34,2	292,5—294,5	1745	3280	*

* Bisher in der Literatur nicht beschriebener Stoff.

N-(2,4-Dinitroanilino)-bicyclo[2,2,1]hept-5-en-2,3-dicarboximid (*I*)

41 g (0,25 Mol) Anhydrid der Bicyclo[2,2,1]hept-5-en-2,3-dicarboxylsäure wurden in der Wärme in 500 ml Eisessig gelöst. Zu dieser Lösung wurden 49,5 g (0,25 Mol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin zugegeben. Nach einer Stunde Erhitzen unterm Rückflußkühler wurde das Reaktionsgemisch abgestellt. Durch Filtration nach 24 Stdn. wurden 65 g eines gelben kristallinen Stoffs mit Fp. 240—245°C erhalten. Durch Verdünnen der Mutterlauge mit Wasser wurden weitere 7 g des Stoffs erhalten. Die Gesamtausbeute betrug 72 g. Für die Analyse wurde der Stoff aus einem Gemisch von Aceton—Wasser und zweimal aus einer großen Menge Äthanol umkristallisiert. Es wurde ein gelber kristallischer Stoff mit Fp. 246,5—247,5°C erhalten.

N-(2,4-Dinitroanilino)-7-oxa-bicyclo[2,2,1]hept-5-en-2,3-dicarboximid (*II*) wurde gemäß [6] hergestellt. *N*-(2,4-Dinitroanilino)- (*III*) und *N*-(4-Nitroanilino)-1,4,5,6,7,7-hexachlor-bicyclo[2,2,1]hept-5-en-2,3-dicarboximid (*V*) wurden nach demselben Verfahren synthetisiert wie Stoff *I*. Die beiden letzteren Stoffe wurden aus Äthanol kristallisiert. *N*-Acetyl-2,4-dinitrophenylhydrazin (*IV*) wurde gemäß [7] hergestellt.

Spektrophotometrische Messungen

Die Ultrarotspektren der Stoffe wurden auf dem Spektrophotometer UR-10 (Zeiss, Jena) gemessen. Die Stoffe *I*—*III* wurden als gesättigte Lösungen in Chloroform in NaCl-Küvetten in einer Dicke von 0,4 mm, die Stoffe *IV* und *V* in Paraffinöl gemessen.

Tabelle 2

Angaben aus spektrophotometrischen Messungen für den ultravioletten und sichtbaren Bereich

Stoff	$c \cdot 10^{-5}$ [mol l ⁻¹]	Aceton [Vol. %]	$\lambda_1 \text{ max}$ [nm]	$\lambda_2 \text{ max}$ [nm]	$a_1 \cdot 10^4$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	$a_2 \cdot 10^4$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	$\lambda_{\text{iso. Pkt.}}$ [nm]	pK ₁
I	5,69	40	330	400	1,54	1,52	360	9,55 ± 0,18
				415		1,86	385	
II	4,27	40	330	405	1,52	1,60	354	8,97 ± 0,29
				440		2,53	400	
III	3,62	40	340	440	1,42	2,17	380	9,11 ± 0,13
			325					
IV	6,15	40	340	425	1,51	2,11	376	9,42 ± 0,07
IV	6,15	0	340	417	1,52	2,04	371	9,49 ± 0,10
V	4,82	40	365	495	1,35	2,45	407	11,70 ± 0,21
			340					

Die Messung im ultravioletten und im sichtbaren Bereich erfolgte im Hinblick auf die Löslichkeit der Stoffe in 40 Vol. % Acetonlösungen, der Stoff IV wurde auch in wäßrigen Lösungen (Tabelle 2) auf dem Gerät Universalspektrophotometer VSU-1 (Zeiss, Jena) in Küvetten in einer Dicke von 0,998 cm gemessen. Für die Messungen wurden Britton — Robinsonsche Pufferlösungen benutzt, die aus Chemikalien der Reinheit p. a. hergestellt und durch eine Zugabe von NaClO₄ · H₂O auf die konstante Ionenstärke $\mu = 0,15$ eingestellt wurden. Die pH-Werte der Lösungen für die spektrophotometrischen und pH-metrischen Messungen wurden auf dem Gerät Multoscop V unter Benutzung der Glaselektrode SEV 2 und der Kalomelbezugselektrode KALC 4 bei einer Temperatur von $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$ gemessen.

Aus den spektrophotometrischen Messungen wurden die Werte pK₁ (Tabelle 2) durch Berechnung [8, 9] aus der Gleichung

$$\text{pK}_1 = \text{pH} - \log \frac{A - A_1}{A_2 - A}$$

bestimmt, wo A_1 und A_2 die Werte der Absorbanzen für die zugehörigen äußersten pH₁- und pH₂-Werte, der Serie der gemessenen Stoffe bei $\lambda_2 \text{ max}$ (Tabelle 2), bedeuten; A ist der Wert der Absorbanz für das gegebene pH der Lösung, aus welcher pK₁ ausgewertet wird.

pH-metrische Messungen und acidobasische Titrationsen

Für die pH-metrischen Messungen und die visuellen Vergleichstitrationen wurden Acetonlösungen der Stoffe I—V in einer Konzentration von 0,1 g in 100 ml Aceton zubereitet. Der Farbumschlag der zu prüfenden Stoffe wurde bei pH-metrischen Titrationsen von 50 ml 0,01 N Essigsäure mit carbonatfreiem 0,1 N Natriumhydroxid, dessen Faktor nach Bruhns auf Oxalsäure eingestellt wird, untersucht. Die Farbänderungen der Stoffe im Verlaufe der Titration wurden zu den entsprechenden pH-Werten (Tabelle 3) eingetragen. Für jeden Stoff wurden 10 Messungen durchgeführt.

Tabelle 3

Angaben über den Farbumschlag der Stoffe aus pH-metrischen Titrationen

Stoff	c* [g/100 ml]	c · 10 ⁻³ [mol l ⁻¹]	Tropfenanzahl	pH-Bereich des Farbumschlags	Farbänderung**
I	0,1	2,90	4 und 8	8,52— 9,31	f—g
II	0,1	2,89	4 und 8	8,29— 8,92	f—g
III	0,1	1,85	4 und 8	7,90— 8,85	f—g
IV	0,1	4,16	4 und 8	7,80— 8,76	f—g
V	0,1	1,98	15	9,92—10,60	f—r
Phpht.			4	8,15— 9,58	f—v

* = in Aceton.

** = f — farblos; g — gelb; r — rosa; v — violett.

Phpht. = Phenolphthalein.

Für die vergleichenden visuellen Titrationen wurde 0,1; 0,05; 0,02 und 0,01 N Essigsäure gewählt, von welcher 20 ml mit carbonatfreiem Natriumhydroxid in den gleichen Konzentrationen titriert wurden (Tabelle 4). Für jeden untersuchten Stoff wurden 15 Titrationen unter Zugabe im Falle der Stoffe I—IV von 4 und 8 Tropfen der Indikatorlösung, beim Stoff V 15 Tropfen, durchgeführt. In Tabelle 4 werden für die Stoffe I—IV die Durchschnittsverbrauchswerte der Maßlösung auf 4 Tropfen der Indikatorlösung, zugesetzt zu der zu titrierenden Lösung, angegeben.

Tabelle 4

Titrationen der 0,1 und 0,05 N Essigsäure

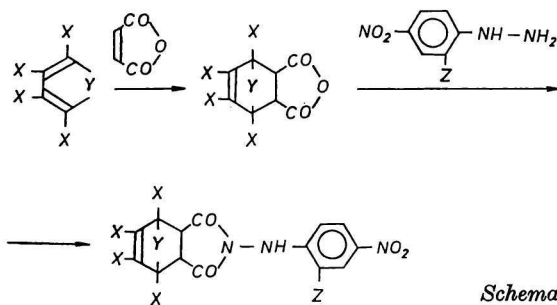
Konzentra- tion CH ₃ COOH	Durchschnittsverbrauch an NaOH in ml für					
	Phpht.	I	II	III	IV	V
0,1 N	19,17	19,15	19,17	19,12	19,16	19,35
0,05 N	19,46	19,47	19,46	19,45	19,46	19,68

Phpht. — Phenolphthalein.

Für die pH metrischen Messungen und Titrationen wurde als Vergleichsindikator Phenolphthalein gewählt, hergestellt durch Auflösen von 1 g des Stoffs in 100 ml Äthanol.

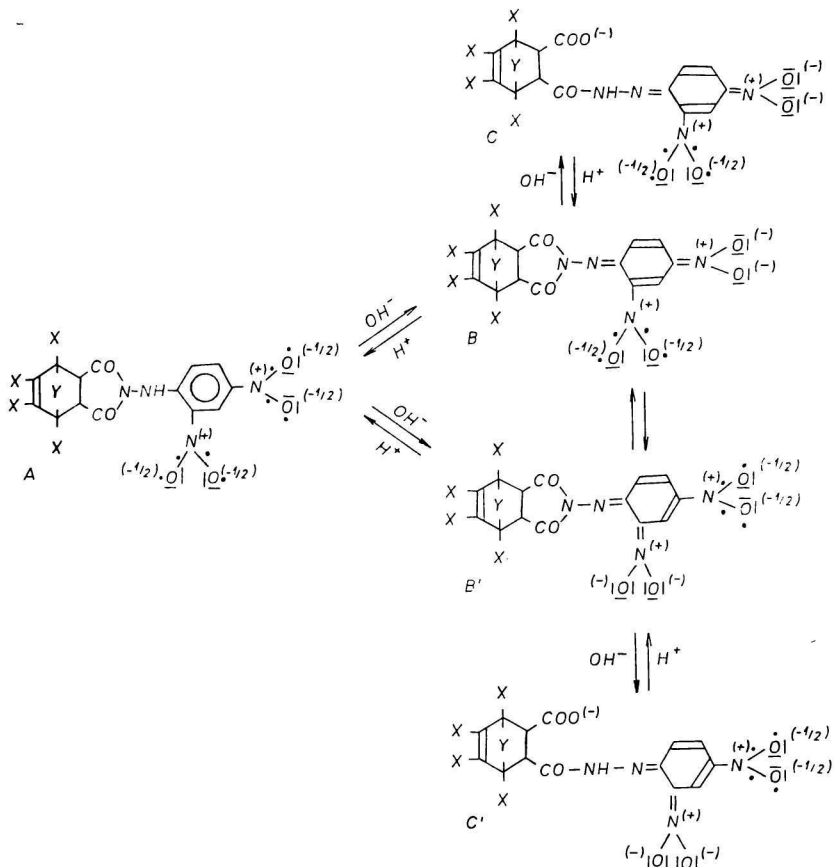
Diskussion

Die Reaktionen des 2,4-Dinitrophenylhydrazins und des 4-Nitrophenylhydrazins mit den Säureanhydriden bei den Stoffen I—III und V verliefen gemäß dem Schema 1:



I. X = H, Y = CH₂, Z = NO₂; *II.* X = H, Y = O, Z = NO₂; *III.* X = Cl, Y = CCl₂, Z = NO₂; *V.* X = Cl, Y = CCl₂, Z = H.

Der Stoff *IV* wurde durch Acetylierung des 2,4-Dinitrophenylhydrazins mit Essigsäure [7] hergestellt. Den erhaltenen Stoffen *I—III* und *V* schreibt man eine *N*-amino-imidische Struktur vor der hydrazidischen Struktur zu, u. zw. sowohl aus



der Auswertung der Ultrarotspektren (Tabelle 1) als auch auf Grund des Verfahrens, gemäß dem sie hergestellt wurden [10—14].

Aus dem Verlauf der Absorptionskurven und aus dem Auftreten einzelner isosbestischer Punkte beim Übergang der Absorptionskurven aus dem ultravioletten in den sichtbaren Bereich kann im Falle der Stoffe *I* und *II* auf eine einfache tautomere Umwandlung der Nitroverbindung zur Isonitroverbindung geschlossen werden, verbunden mit der Entstehung eines konjugierten Systems von Doppelbindungen (Schema 2), welche den Lagen des isosbestischen Punktes bei $\lambda = 360$ nm für den Stoff *I* und $\lambda = 354$ nm für den Stoff *II* entspricht. Der zweite isosbestische Punkt in den beiden Fällen (Abb. 1 für den Stoff *I*, Tabelle 2) erscheint bei den Messungen in Lösungen mit einem höheren pH; diesen schreiben wir der Hydrolyse des fünfgliedrigen Dicarboximidrings (Schema 2) zu. Für die Stoffe *III—V* geht aus dem Verlauf der Absorptionskurven (Abb. 2 für den Stoff *IV*) analog die Schlußfolgerung einer einfachen tautomeren Umwandlung hervor.

In analoger Weise diskutiert *Légrády* [1—3, 5] und *Koškin* [4] über eine tautomere Umwandlung der acidobasischen Indikatoren die auf der Basis von 2,4-Dinitro- und 4-Nitrophenylhydrazin hergestellt wurden. Aus den bekannten Eigenschaften der Nitrophenole, weiter aus den Erkenntnissen, daß für die Acylderivate, sowie auch für andere Derivate auf der Basis des 2,4-Dinitro- und 4-Nitrophenylhydrazins, für deren Nutzbarmachung als acidobasische Indikatoren die Stellung der Nitrogruppe in *p*-Stellung am Benzolkern entscheidend ist [2, 15], kann der Schluß gefolgert werden, daß die vorherrschenden Formen im sauren Gebiet die Form *A*, im basischen Gebiet die Form *B* (Schema 2) sind.

Es wurde der Einfluß der Anzahl der Nitrogruppen am Benzolkern beim Stoff *III* im Vergleich mit Stoff *V*, weiter beim Stoff *IV* im Vergleich mit *N*-Acetyl-4-nitrophen-

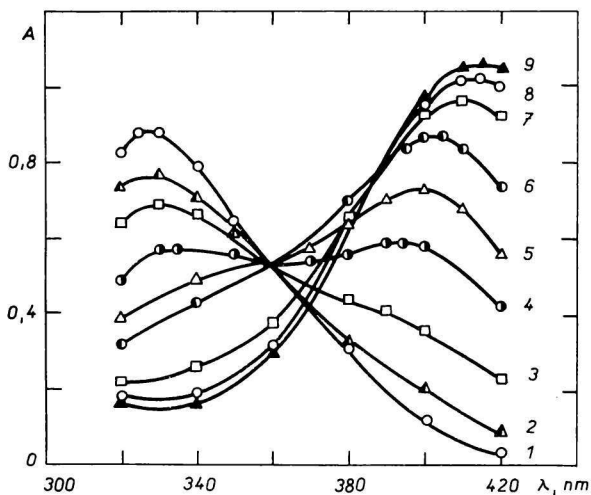


Abb. 1. Absorptionskurven für den Stoff *I*.

pH-Werte: 1. 2,50; 2. 8,77; 3. 9,29; 4. 9,82; 5. 10,23; 6. 10,80; 7. 11,36; 8. 11,71; 9. 12,01.
 $c = 5,69 \cdot 10^{-5}$ M, $d = 0,998$ cm, 40 Vol. % Aceton.

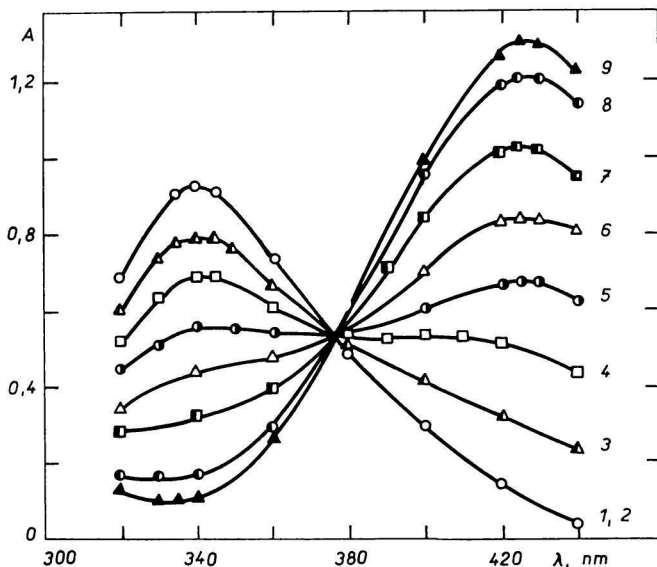


Abb. 2. Absorptionskurven für den Stoff IV.

pH-Werte: 1. 2,45; 2. 7,27; 3. 8,61; 4. 9,08; 5. 9,41; 6. 9,70; 7. 9,98; 8. 10,44; 9. 11,49.
 $c = 6,15 \cdot 10^{-5}$ M, $d = 0,998$ cm, 40 Vol. % Aceton.

nylhydrazin [2] untersucht. Im Falle des Vorhandenseins von Nitrogruppen gleichzeitig sowohl in *o*-Stellung als auch in *p*-Stellung wurden höhere Werte der Anregungsenergien für die Absorptionsbanden der Stoffe III und IV (Tabelle 2) im Vergleich mit jenen Werten gemessen, die für die Stoffe V und *N*-Acetyl-4-nitrophenylhydrazin [2] (Tabelle 2) im ultravioletten, sowie auch im sichtbaren Bereich des Spektrums ermittelt wurden. Für die Stoffe III und V ist $\Delta E_2 = 7,2$ kcal mol⁻¹, für den Stoff IV und für *N*-Acetyl-4-nitrophenylhydrazin $\Delta E_2 = 7,7$ kcal mol⁻¹ (in beiden Fällen wurde in 40 Vol. % Aceton bei $\lambda_{2 \max}$ gemessen). Für den Stoff IV und *N*-Acetyl-4-nitrophenylhydrazin, gemessen in wässrigen Lösungen, beträgt $\Delta E_2 = 7,1$ kcal mol⁻¹ bei $\lambda_{2 \max}$. Die Abwesenheit der Nitrogruppe in *o*-Stellung bewirkt in den beschriebenen Fällen eine Erniedrigung der Anregungsenergie um die angeführten Werte ΔE_2 , so daß es zu einer bathochromen Verschiebung in beiden Bereichen des Spektrums kommt. Der Farbumschlag dieser Stoffe wird zu höheren pH-Werten verschoben, woraus eine beschränktere Verwendbarkeit als acidobasischer Indikator in wässrigen Lösungen hervorgeht. Analog sind auch die Ergebnisse der Untersuchung des Ultraviolettspektrums der Nitrophenylhydrazone der substituierten Benzaldehyde [16].

Die pK_1 -Werte der Stoffe I–V, ausgewertet aus den Absorptionskurven bei $\lambda_{2 \max}$, sind formal, da die Messungen aus Gründen der Löslichkeit der untersuchten Stoffe in 40 Vol. % Acetonlösungen durchgeführt wurden; lediglich im Falle des Stoffes IV wurde die Messung auch in wässrigen Lösungen (Tabelle 2) vorgenommen.

Der Bereich des Farbumschlags der Stoffe I–IV (Tabelle 3) wurde aus pH-metrischen Titrations untersucht. Eine Erhöhung des Zusatzes des zu untersuchenden Stoffes im titrierten Volumen von 4 auf 8 Tropfen verursacht keine Verschiebung des pH-Wertes des Farbumschlagsgebietes. Die angeführten Stoffe kann man unter

jene Indikatoren einreihen, die für Titrationsen schwacher Säuren in wäßrigem Medium mit einer Dissoziationskonstanten $K = 10^{-4}$ – 10^{-6} geeignet sind, wo für deren 0,1 N Lösungen der Titrierexponent pT im Bereich pH 8,5–9,5 liegt.

Die Stoffe I–IV zeichnen sich bei visuellen Vergleichstitrationsen von 0,1 und 0,05 N Lösungen durch die Schärfe des Farbumschlags und durch eine erforderliche Reproduzierbarkeit der Titrierergebnisse aus. Eine Veränderung der Konzentration der untersuchten Stoffe von 4 auf 8 Tropfen, entfallend auf das titrierte Volumen (Tabelle 3), hatte keine Veränderung des Verbrauchs an Titrierreagens zur Folge, hingegen war die Färbung im Äquivalenzpunkt bei weitem intensiver. Bei Titrationsen von 0,02 und 0,01 N Lösungen war der Farbumschlag der Stoffe I–IV im Äquivalenzpunkt bereits schwer wahrnehmbar und ausgedehnt.

Für die kolorimetrische Messung des pH-Wertes erwies sich aus der Wasserlöslichkeit und aus Messungen der Abhängigkeit der Absorbanz von der Zeit der Stoff IV im Bereich des $\text{pH} = \text{p}K_1 \pm 1 = 9,49 \pm 1$ als sehr geeignet.

Die Bestimmung des Farbumschlagbereichs und visuelle Vergleichstitrationsen wurden auch für den Stoff V und für den Vergleichsindikator Phenolphthalein ausgeführt. Die Ergebnisse werden in den entsprechenden Tabellen zusammengefaßt.

Die in dieser Arbeit angeführten Acylderivate des 2,4-Dinitrophenylhydrazins stellen eine Gruppe acidobasischer Indikatoren dar, deren Ausgangsstoff, das 2,4-Dinitrophenylhydrazin, zwecks Nutzbarmachung als acidobasischer Indikator, bereits von Légrády [1] untersucht wurde. Einige weitere Derivate auf der Basis der Nitrophenylhydrazine sind in den Arbeiten [1–5] enthalten.

Wir danken Frau M. Ondrejkořiřová vom Institut für analytische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule für die Ausführung der Stickstoffanalysen, sowie Frau RNDr. E. Solřániová vom Institut für organische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule für die Herstellung der Ultrarotspektren der synthetisierten Stoffe.

Literatur

1. Légrády L., *Magy. Kém. Foly.* **71**, 302 (1965).
2. Légrády L., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **52**, 7 (1967).
3. Légrády L., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **58**, 1 (1968).
4. Kořkin V. N., *Ž. Anal. Chim.* **23**, 31 (1968).
5. Légrády L., *Magy. Kém. Foly.* **73**, 387 (1967).
6. Furdík M., Sidóová E., Priehradný S., *Chem. Zvesti* **19**, 611 (1965).
7. Beilstein K. F., *Beilsteins Handbuch der organischen Chemie*, XV, S. 492. Springer-Verlag, Berlin 1932.
8. Albert A., Serjeant E., *Konstanty ionizacii kislot i osnovanij*, S. 68. Izdatelstvo Chimija, Moskau—Leningrad 1964.
9. Dean R. B., Dixon W. J., *Anal. Chem.* **23**, 636 (1951).
10. Clark—Walker D. G., Robinson C. H., *J. Chem. Soc.* **1961**, 2810.
11. Baloniak S., *Rocz. Chem.* **42**, 1231 (1968).
12. Feuer H., Asunskis P. J., *J. Org. Chem.* **27**, 4684 (1962).
13. Feuer H., Rubinstein H., *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 5873 (1958).
14. Feuer H., Harmetz H., *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 5877 (1958).
15. Kotouček M., Stuřka V., *Mikrochim. Acta* **5**, 967 (1967).
16. Rappoport Z., Sheradsky T., *J. Chem. Soc.* **B1968**, 277.

Übersetzt von K. Ullrich