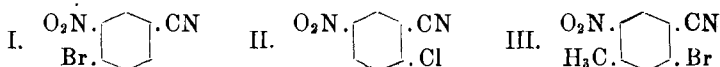


## 83. W. Borsche: Über Cyan-nitro-phenylhydrazine.

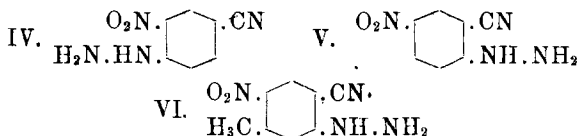
[Aus dem Allgem. Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 7. Januar 1921.)

Vor einiger Zeit habe ich mit Hrn. J. Makaroff-Semljanski zusammen an dieser Stelle<sup>1)</sup> eine Anzahl neuer Umsetzungen mit 3-Nitro-4-brom-benzonitril (I.) beschrieben und dabei auch einer



Verbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$  Erwähnung getan, die wir aus dem Nitril und Phenyl-hydrazin an Stelle des erwarteten Cyan-*N*-phenyl-*pseudo*-azimidobenzols erhielten. Ich habe gelegentlich die Untersuchung dieses leicht zugänglichen Körpers wieder aufgenommen, um Anhaltspunkte für die Aufklärung seiner einstweilen noch rätselhaften Konstitution zu gewinnen, und wurde dadurch dazu geführt, auch das nicht substituierte Hydrazin mit 3-Nitro-4-brom-benzonitril und einigen verwandten Stoffen — 3-Nitro-6-chlor-benzonitril (II.) und 4-Methyl-3-nitro-6-brom-benzonitril (III.) — zusammenzubringen. Sie reagierten damit ähnlich glatt wie 2,4-Dinitro-chlorbenzol<sup>2)</sup> unter Bildung von nitro-cyansubstituierten Phenylhydrazinen, von denen aber nur das 4-Cyan-2-nitro-derivat (IV.) in seinem



Verhalten völlig dem 2,4-Dinitro-phenylhydrazin entsprach. 2-Cyan-4-nitro-phenylhydrazin (V.) dagegen und das wegen seiner Löslichkeitsverhältnisse bequemer zu handhabende 5-Methyl-2-cyan-4-nitro-phenylhydrazin zeigten außer den Abweichungen vom Grundtypus, die nach dem Fortfall von  $\cdot\text{NO}_2$  in *ortho*-Stellung zu  $\cdot\text{NH} \cdot \text{NH}_2$  zu erwarten waren, noch andere nicht ohne weiteres vorauszusehende, die mich veranlaßten, mich eingehender mit den neuen Stoffen zu beschäftigen, als ursprünglich in meiner Absicht gelegen hatte.

I. 3-Nitro-4-brom-benzonitril und Hydrazin:  
4-Cyan-2-nitro-phenylhydrazin (IV.).

11.35 g Nitro-brom-benzonitril werden in 120 ccm Alkohol gelöst und heiß mit 6.6 g Hydrazinhydrat (käufliches, ca. 90-proz. Präparat)

<sup>1)</sup> B. 49, 2222 [1916].

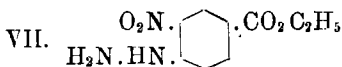
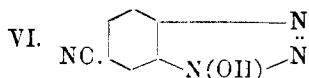
<sup>2)</sup> Curtius und Dedichen, J. pr. [2] 50, 258 [1894].

+ 15 ccm Alkohol versetzt. Die Mischung färbt sich rot und erstarrt nach einigen Minuten unter Aufkochen zu roten Krystallen. Sie werden nach dem Erkalten scharf abgesaugt und mit Wasser und kaltem Alkohol ausgewaschen. Ausbeute nahezu quantitativ. Zur Analyse wurde 1 g aus 150 ccm Alkohol umkrystallisiert. Feine, leuchtende Nadeln, Schmp.  $221^{\circ}$  unter Aufschäumen.

0.1670 g Sbst.: 46.1 ccm N ( $17^{\circ}$ , 745 mm).

$C_7H_6O_2N_4$  (178.09). Ber. N 31.47. Gef. N 31.46.

3-Nitro-4-hydrazino-benzonitril wird durch kalte Natronlauge nicht sichtlich verändert. Als aber 1.5 g mit 25 ccm *n*-Natronlauge gelinde erwärmt wurden, gingen sie unter Entfärbung schnell in Lösung. Sie gab mit verd. Salzsäure weiße Flocken von 6-Cyanbenzazimidol (VI.), aus Alkohol + Wasser farblose Nadelchen, die



sich von  $210^{\circ}$  ab bräunen und bei  $218-219^{\circ}$  verpuffen.

0.1019 g Sbst.: 0.1960 g  $CO_2$ , 0.0232 g  $H_2O$ .

$C_7H_4ON_4$  (160.10). Ber. C 52.49, H 2.52.

Gef. » 52.50, » 2.55.

Von heißer Salzsäure wird das Hydrazin glatt aufgenommen. Beim Erkalten setzen sich aus der Lösung orangerote, feine Nadeln seines Chlorhydrates ab. Kleine Mengen lösen sich ohne auffällige Erscheinungen in konz. Schwefelsäure, größere zerfallen beim Zusammenreffen damit explosionsartig. Bei einem Versuch, es durch Erwärmen mit alkoholischer Schwefelsäure in den Äthylester der 3-Nitro-4-hydrazino-benzoesäure (VII.) überzuführen, bildete sich nur zähflüssiges, rotbraunes Harz. Der Ester entsteht aber leicht durch Umsetzung von 3-Nitro-4-brom-benzoesäure-äthylester mit Hydrazin-hydrat:

2.74 g des Esters<sup>1)</sup> wurden in 20 ccm kochendem Alkohol mit 1.1 g Hydrazin-hydrat zusammengebracht. Nach mehrstündigem Erwärmen begann das neue Hydrazin in dunkelgelben Nadeln auszukrystallisieren. Sie wurden zur Entfernung einer kleinen Menge Bromesters in 80 ccm heißer  $\frac{1}{4}$ -Salzsäure gelöst und nach dem Wiederausfällen durch Natriumacetat-Lösung aus Alkohol + Wasser umkrystallisiert; Schmp.  $103^{\circ}$ .

<sup>1)</sup> Dargestellt, indem 5 g Nitril durch 1-stündiges Kochen mit 15 ccm Eisessig, 10 ccm Wasser und 15 ccm Schwefelsäure verseift und die erhaltene Säure mit 25 ccm Alkohol + 2.5 ccm Schwefelsäure 4 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt wurde. Aus Alkohol farblose Nadeln, Schmp.  $75^{\circ}$  (vergl. Hübner, A. 143, 250 [1867]).

0.1465 g Sbst.: 0.2565 g CO<sub>2</sub>, 0.0682 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 47.98, H 4.93.

Gef. » 47.76, » 5.21.

3-Nitro-4-acetylhydrazino-benzonitril,  
(NO<sub>2</sub>)(CN)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.NH.NH.CO.CH<sub>3</sub>,

aus dem Hydrazin durch mehrstündiges Kochen mit der 15-fachen Menge Eisessig. Nach dem Ausfällen mit dem 5-fachen Vol. Wasser gelbe Nadelchen; nach einmaligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol Schmp. 203°.

0.1366 g Sbst.: 30.7 ccm N (16°, 748 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (220.15). Ber. N 25.46. Gef. N 25.60.

Verwendet man zum Acetylieren ein Gemisch von 2 Tln. Eisessig mit 1 Tl. Acetanhydrid, so bekommt man bereits bei Wasserbad-Temperatur

3-Nitro-4-diacetylhydrazino-benzonitril,  
(NO<sub>2</sub>)(CN)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.NH.N(CO.CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,

aus 33-proz. Essigsäure gelbe, bei 185° schmelzende Blättchen.

0.1365 g Sbst.: 27.0 ccm N (19°, 749 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (262.18). Ber. N 21.38. Gef. N 21.73.

Es löst sich in Natronlauge unverändert mit tief violetter Farbe, muß also noch die :NH-Gruppe am Benzolkern und beide Acetyle am gleichen N enthalten.

3-Nitro-4-benzoylhydrazino-benzonitril,  
(NO<sub>2</sub>)(CN)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.NH.NH.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

kann entweder aus Nitro-hydrazino-benzonitril und Benzoylchlorid in siedendem Pyridin oder durch mehrstündiges Erwärmen von Nitro-brom-benzonitril, Benzhydrazid und Natriumacetat in alkoholischer Lösung gewonnen werden. Aus Alkohol große, goldgelbe Blätter vom Schmp. 226—227°.

0.1276 g Sbst.: 0.2781 g CO<sub>2</sub>, 0.0443 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (228.19). Ber. C 59.56, H 3.57.

Gef. » 59.46, » 3.88.

Wendet man zwei Mol. Benzoylchlorid an, so erhält man:

3-Nitro-4-dibenzoylhydrazino-benzonitril,  
(NO<sub>2</sub>)(CN)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.NH.N(CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

Aus Alkohol hellgelbe, stark glänzende, zu Krusten vereinigte Kryställchen, Schmp. 173—174°. In Natronlauge mit violetter Farbe löslich.

0.1090 g Sbst.: 0.2605 g CO<sub>2</sub>, 0.0371 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (386.26). Ber. C 65.27, H 3.65.

Gef. » 65.19, » 3.81.

Anisaldehyd-4-cyan-2-nitro-phenylhydrazon,  
(NO<sub>2</sub>)(CN)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.NH.N:CH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OCH<sub>3</sub>.

Aus 0.5 g Hydrazin in 125 ccm heißer 0.1-n. Salzsäure und 0.5 g Anisaldehyd in 25 ccm Alkohol. Orangefarbene Flocken, die sich beim Erwärmen des Gemischs auf dem Wasserbade in dunkelrote Blättchen verwandeln. Kaum löslich in siedendem Alkohol. Aus Eisessig feine, blutrote Nadeln vom Schmp. 239°. Löslich in alkoholischer Natronlauge mit tiefvioletter Farbe.

0.1783 g Sbst.: 0.3984 g CO<sub>2</sub>, 0.0688 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (292.22). Ber. C 60.79, H 4.09.

Gef. » 60.96, » 4.32.

Aceton-4-cyan-2-nitro-phenylhydrazon,  
(NO<sub>2</sub>)(CN)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.NH.N:C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Aus 0.6 g des Hydrazins in 180 ccm 0.1-n. Salzsäure und einigen ccm Aceton. Aus Alkohol orangefarbene, flache, bei 128—129° schmelzende Nadeln. Alkoholische Natronlauge löst mit rotvioletter Farbe.

0.1999 g Sbst.: 0.4054 g CO<sub>2</sub>, 0.0867 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (218.17). Ber. C 55.02, H 4.62.

Gef. » 55.33, » 4.85.

Benzophenon-4-cyan-2-nitro-phenylhydrazon,  
(NO<sub>2</sub>)(CN)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.NH.N:C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

Aus 0.6 g des Hydrazins in 90 ccm 0.2-n. Salzsäure + 90 ccm Alkohol und 0.6 g Benzophenon durch 4-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade. Leuchtendrotes, glitzerndes Krystallpulver vom Schmp. 208—209°, das wegen seiner Schwerlöslichkeit für die Analyse nur durch wiederholtes Auswaschen mit Alkohol gereinigt wurde. Alkoholische Natronlauge löst es auch beim Erwärmen nur schwierig mit schmutzig rotbrauner Farbe.

0.1449 g Sbst.: 0.3746 g CO<sub>2</sub>, 0.0566 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (342.25). Ber. C 70.15, H 4.12.

Gef. » 70.53, » 4.37.

4'-Cyan-2'-nitrobenzolazo-4-phenol,  
(NO<sub>2</sub>)(CN)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.N:N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OH.

0.9 g Hydrazin in 300 ccm 0.1-n. Salzsäure werden heiß mit 0.54 g Chinon in 10 ccm Alkohol vermischt. Dabei scheiden sich fast augenblicklich braune Krystallflocken der Oxy-azoverbindung ab.

Aus Alkohol + Wasser dunkelbraune, flache Nadeln, Schmp. 236—237°, in Natronlauge gelbstichig rot löslich.

0.1592 g Sbst.: 29.6 ccm N (22°, 751 mm).

$C_{13}H_9O_3N_4$  (268.17). Ber. N 20.90. Gef. N 20.86.

Chinonoxim-4-cyan-2-nitro-phenylhydrazon,  
 $(NO_2)(CN).C_6H_3.NH.N:C_6H_4:N.OH.$

Aus 1.8 g Hydrazin in 180 ccm Alkohol + 4 ccm rauchender Salzsäure und 1.2 g Chinonoxim in 20 ccm Alkohol. Dunkelrote Kryställchen vom Schmp. 229° u. Zers., fast unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, löslich in verdünnter Natronlauge mit dunkelroter Farbe. Ausbeute fast quantitativ.

0.1318 g Sbst.: 0.2651 g  $CO_2$ , 0.0408 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_9O_3N_5$  (283.19). Ber. C 55.11, H 3.20.

Gef. » 54.85, » 3.42.

1.5 g davon wurden mit 48 ccm Eisessig + 2 ccm Salpetersäure (D. 1.39) aufgekocht. Sie lösten sich schnell unter lebhafter Stickoxydentwicklung. Beim Erkalten fiel ein rotgelbes Pulver von

4'-Cyan-2',4-dinitro-azobenzol,  $(NO_2)(CN)C_6H_3.N:N.C_6H_4.NO_2$ , aus, wenig löslich in heißem Alkohol, reichlich in Aceton, Chloroform und siedender Essigsäure. Es wurde durch Krystallisation aus letzterer (25 ccm) von einer geringen Menge orangefarbener Azoxyverbindung befreit und bildete danach hellbraune, mikroskopische Nadelchen vom Schmp. 188—189°, die beim Reiben außerordentlich stark elektrisch werden.

0.1294 g Sbst.: 0.2480 g  $CO_2$ , 0.0286 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_7O_4N_5$  (297.18). Ber. C 52.52, H 2.37.

Gef. » 52.27, » 2.47.

## II. 3-Nitro-6-chlor-benzonitril und Hydrazinhydrat:

### 2-Cyan-4-nitro-phenylhydrazin (V.).

#### 3-Nitro-6-chlor-benzonitril (II.).

5 g o-Chlor-benzonitril, dargestellt durch 3-stündiges Kochen von o-Chlor-benzamid mit der doppelten Gewichtsmenge Thionylchlorid, werden in 25 ccm Salpetersäure (D. 1.52) eingetragen und im verschlossenen Gefäß 3—4 Tage sich selbst überlassen. Dann wird durch Einrühren in 250 ccm Eiswasser ausgefällt und aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln, deren Schmelzpunkt ich etwas höher als Henry<sup>1)</sup>, bei 108—109°, fand. Ausbeute 6.3 g.

<sup>1)</sup> B. 2, 493 [1868]

## 2-Cyan-4-nitro-phenylhydrazin (V.).

Bringt man 3-Nitro-6-chlor-benzonitril in heißem Alkohol mit 2 Mol. Hydrazin-hydrat zusammen, so färbt sich das Gemisch sofort tief orangefarben. Aber erst beim Erwärmen auf dem Wasserbad beginnt nach einiger Zeit das neue Hydrazin auszukristallisieren. Nach 4 Stdn. läßt man erkalten, saugt ab und reinigt durch Lösen in warmer Salzsäure und Fällen mit Natriumacetat oder durch Umkristallisieren aus Nitro-benzol. Feine, rote Nadeln, Schmp. 250°, unlöslich in Chloroform und Benzol, löslich in heißem Wasser, Alkohol, Essigester und Aceton.

0.1573 g Sbst.: 0.2700 g CO<sub>2</sub>, 0.0468 g H<sub>2</sub>O. — 0.1320 g Sbst.: 35.6 ccm N (13°, 740 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (178.09). Ber. C 47.19, H 3.40, N 31.47.  
Gef. » 46.83, » 3.33, » 31.68.

Essigsäure-2-cyan-4-nitro-phenylhydrazid,  
(NO<sub>2</sub>)(CN).C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.NH.NH.CO.CH<sub>3</sub>,

erhalten durch 5-stündiges Kochen von 0.7 g des Hydrazins mit 16 ccm Eisessig. Aus Eisessig (40 ccm) gelbe Blättchen vom Schmp. 308°. Es löst sich kaum in Alkohol, aber leicht mit roter Farbe in verd. Natronlauge.

0.1182 g Sbst.: 0.2128 g CO<sub>2</sub>, 0.0405 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (220.15). Ber. C 49.08, H 3.66.  
Gef. » 49.11, » 3.83.

Mit Benzhydrazid und Natriumacetat reagiert 3-Nitro-6-chlor-benzonitril bei sechsstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade nicht nachweislich. Zum Vergleich wurde die dabei zu erwartende

Monobenzoylverbindung des 2-Cyan-4-nitro-phenyl-  
hydrazins, (NO<sub>2</sub>)(CN)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.NH.NH.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

aus diesem durch Benzoylieren in Pyridin bereitet und durch KrySTALLISATION aus einem Gemisch von Aceton und Alkohol gereinigt. Dabei setzte sich zunächst etwas

Dibenzoyl-2-cyan-4-nitro-phenylhydrazin,  
(NO<sub>2</sub>)(CN)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.NH.N(CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>,

in gelblichweißen, rundlichen Körnchen vom Schmp. 232—233° ab.

0.1292 g Sbst.: 0.3068 g CO<sub>2</sub>, 0.0446 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 65.27, H 3.65.  
Gef. » 64.87, » 3.86.

Das Filtrat davon lieferte bei weiterem Verdunsten die Monobenzoylverbindung in gelben Nadelchen vom Schmp. 223°.

0.1468 g Sbst.: 0.3198 g  $\text{CO}_2$ , 0.0496 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_4$ . Ber. C 59.56, H 3.57.

Gef. » 59.43, » 3.78.

*o*-Oxybenzal-2-cyan-4-nitro-phenylhydrazin,  
 $(\text{NO}_2)(\text{CN})\text{C}_6\text{H}_3.\text{NH.N:CH.C}_6\text{H}_4.\text{OH}$ ,

aus äquimolekularen Mengen 2-Cyan-4-nitro-phenylhydrazin und Salicylaldehyd in wäßrig-alkoholischer Lösung bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad. Aus Alkohol bräunlichgelbe, stark glänzende Kryställchen vom Schmp.  $231^\circ$ .

Anisal-2-cyan-4-nitro-phenylhydrazin,  
 $(\text{NO}_2)(\text{CN})\text{C}_6\text{H}_3.\text{NH.N:CH.C}_6\text{H}_4.\text{OCH}_3$ ,

schied sich z. T. in salzsäure-haltigen gelben Krusten an den Kolbenwänden aus, als 0.9 g Anisaldehyd in 16 ccm Alkohol mit 1.2 g des Hydrazins in 24 ccm *n*-Salzsäure vermischt und einige Zeit sich selbst überlassen wurden. Der Rest wurde durch Natriumacetat-Lösung aus der Mutterlauge gefällt und die gesamte Menge unter Zusatz von Natriumacetat aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Gelbe, aus feinen Nadelchen zusammengesetzte Flocken, Schmp.  $163\text{--}165^\circ$ .

0.1470 g Sbst.: 0.3280 g  $\text{CO}_2$ , 0.0612 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_4$  (296.22). Ber. C 60.79, H 4.09.

Gef. » 60.87, » 4.66.

Mit Aceton und Acetophenon ließ sich das Hydrazin trotz mannigfach abgewandelter Versuchsbedingungen nicht kondensieren. Es wurde immer unverändert zurückgewonnen. Auch mit Chinon und Chinon-oxim reagierte es anders als 4-Cyan-2-nitro-phenylhydrazin. An Stelle der erwarteten Azoverbindungen lieferte es bei ganz derselben Arbeitsweise feinflockig-amorphe, dunkelgefärbte, salzsäurehaltige Niederschläge, die ich einstweilen nicht weiter untersucht habe.

III. 4-Methyl-3-nitro-6-brom-benzonitril und Hydrazinhydrat: 5-Methyl-2-cyan-4-nitro-phenylhydrazin (VI).

5-Methyl-2-cyan-4-nitro-phenylhydrazin wird in nahezu theoretischer Ausbeute erhalten, wenn man 12 g des gebromten Nitrils in 120 ccm Alkohol mit 5.4 g Hydrazinhydrat einen Tag lang auf dem Wasserbad erhitzt, danach den Alkohol zum größten Teil abdestilliert und den Rückstand mit 300 ccm 0.5-*n*. Salzsäure aufkocht. Er löst sich dabei fast restlos. Aus der Lösung krystallisiert beim Erkalten das Chlorhydrat der neuen Base in derben orangeroten Nadeln aus. Natriumcarbonat oder -acetat fällen daraus diese selbst in dunkelroten

Krystallflocken. Sie krystallisiert aus der 10—15-fachen Menge absol. Alkohol in dicken, gelbroten Prismen, die bei 217—218° schmelzen:

0.1972 g Sbst.: 0.3618 g CO<sub>2</sub>, 0.0726 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (192.14). Ber. C 49.98, H 4.20.

Gef. » 50.05, » 4.12,

aus stark verdünntem dagegen in feinen, dunkelroten Nadeln einer wasserhaltigen Form, die beim Erhitzen um 185° in die wasserfreie Form übergeht (Farbenumschlag nach orange) und dann auch bei 217—218° sich verflüssigt.

0.1446 g Sbst.: 0.2556 g CO<sub>2</sub>, 0.0630 g H<sub>2</sub>O. — 0.1226 g Sbst.: 29.7 ccm N (20°, 751 mm). — 0.1090 g Sbst.: 26.6 ccm N (19°, 748 mm).

(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. C 47.75, H 4.51, N 27.86.

Gef. » 48.21, » 4.84, » 27.58, 27.73.

Sie löst sich ferner leicht in Essigester und Aceton, ziemlich reichlich im heißem Wasser und in Äther, dagegen so gut wie gar nicht in Benzol und Chloroform.

Natrolauge nimmt sie glatt mit dunkelroter Farbe auf; aus der heiß gesättigten Lösung setzen sich beim Abkühlen schöne Krystalle der Na-Verbindung ab, die mit Essigsäure das Hydrazin unverändert zurückliefern.

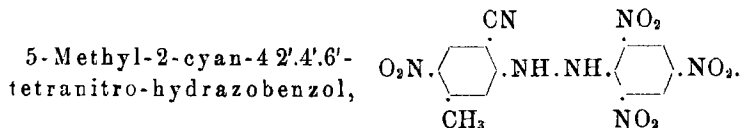
Die Monoacetylverbindung des 5-Methyl-2-cyan-4-nitro-phenylhydrazins ist leicht löslich in siedendem Eisessig und setzt sich daraus in gelben Blättchen vom Schmp. 291—292° ab.

0.1473 g Sbst.: 0.2689 g CO<sub>2</sub>, 0.0610 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (234.17). Ber. C 51.27, H 4.30.

Gef. » 51.05, » 4.75.

Ein Versuch, das Hydrazin durch 12-stündiges Kochen seiner alkoholischen Lösung mit 2-Nitro-4-brom-benzonitril und Natriumacetat in ein Hydrazobenzol-Derivat überzuführen, blieb erfolglos. Dagegen ließ es sich mit Pikrylchlorid leicht umsetzen zu:



3 g wurden in 120 ccm Alkohol 3 Stdn. mit 3.6 g 2.4.6-Trinitrochlorbenzol und 3 g kryst. Natriumacetat gekocht. Schon nach kurzer Zeit begann das Hydrazobenzol unter heftigem Stoßen des Gemisches als rotes Krystallpulver auszufallen; aus viel siedendem Eisessig leuchtend-rote diamantglänzende Krystalle vom Schmp. 258—259° u. Zers., in Natronlauge mit tiefvioletter Farbe löslich. Ausbeute daran 2.8 g; die Mutterlaugen enthielten neben unverändertem Hydrazin nur noch Pikrinsäure.



0.1484 g Sbst.: 30.5 ccm N ( $12^{\circ}$ , 754 mm).

$C_{14}H_9O_2N_7$ . Ber. N 24.32. Gef. N 24.42.

Wie der Stammkörper vereinigt sich auch 5-Methyl-2-cyan-4-nitro-phenylhydrazin nur mit Aldehyden zu Hydrazonen, aber auch nicht glatt. Ein Teil davon zerfällt bei der Reaktion unter Abspaltung von Hydrazin, so daß den Hydrazonen immer wechselnde Mengen von Azinen beigemischt sind. Es scheint, daß der Grad dieses Zerfalls, den ich bei der nicht methylierten Verbindung bisher vergeblich nachzuweisen versucht habe, abhängig ist von der Art der Carbonylverbindung. Denn beim Erhitzen mit Benzophenon läßt sich nur Ketazin, aber kein Hydrazon isolieren.

Gleiche Mengen Salicylaldehyd und Hydrazin (je 1.2 g) wurden in 60 ccm Alkohol 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Am nächsten Morgen hatte sich daraus ein Gemisch von gelben Nadeln und Körnchen abgesetzt, aus dem sich durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol leicht reines o-Oxybenzalazin vom Schmp.  $216^{\circ}$  gewinnen ließ.

0.1129 g Sbst.: 0.2906 g  $CO_2$ , 0.0538 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{11}O_2N_2$  (240.19). Ber. C 69.98, H 5.04.

Gef. » 70.22, » 5.33.

Die Mutterlaugen davon und von der Darstellung wurden stark eingengt und durch vorsichtigen Wasserzusatz ausgefällt. Sie lieferten o-Oxybenzal-5-methyl-2-cyan-4-nitro-phenylhydrazin, das sich aus wenig Alkohol in hellgelben Nadelchen vom Schmp.  $247-248^{\circ}$  absetzte.

0.1245 g Sbst.: 0.2770 g  $CO_2$ , 0.0500 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{12}O_3N_4$  (296.22). Ber. C 60.79, H 4.09.

Gef. » 60.70, » 4.50.

1.2 g Anisaldehyd ergaben unter denselben Bedingungen 0.6 g Anisalazin, die sich in beinahe reinem Zustande aus dem erkaltenden Reaktionsgemisch ausschieden (aus Alkohol gelbliche Nadelchen, die bei  $168^{\circ}$  zu einer trüben, sich bei  $178^{\circ}$  klärenden Flüssigkeit schmolzen). Aus dem stark eingengten Filtrat davon setzte sich nach einiger Zeit

Anisaldehyd-5-methyl-2-cyan-4-nitrophenylhydrazon

in rundlichen Aggregaten ab. Nach wiederholtem Umlösen aus 50-prozentigem Alkohol dunkelgelbes Krystallpulver vom Schmp.  $172-173^{\circ}$ , in Natronlauge leicht mit rotgelber Farbe löslich.

0.1392 g Sbst.: 0.3168 g  $CO_2$ , 0.0623 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{14}O_3N_4$  (310.23). Ber. C 61.92, H 4.55.

Gef. » 62.09, » 5.00.

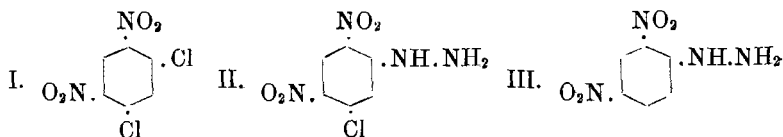
Mit Benzophenon endlich erhielt ich bei dem gleichen Versuch nach 5-stündigem Erwärmen erst auf Wasserzusatz eine milchige Trübung, die sich schnell in feine, gelbliche Nadeln verwandelte. Krystallform, Schmelzpunkt ( $162^{\circ}$ ) und Zusammensetzung des aus Alkohol umkrystallisierten Stoffes kennzeichneten ihn als Benzophenonazin. Der Eindampfrückstand des Filtrates davon ließ sich durch Ausziehen mit heißer verd. Salzsäure ohne Mühe in die unveränderten Ausgangsmaterialien zerlegen.

#### 84. W. Borsche: Über 2,4-Dinitro-5-chlor-phenylhydrazin und 2,4-Dinitro-1,5-dihydrazino-benzol.

[Aus dem Allgem. Chem. Institut der Universität Göttingen]

(Eingegangen am 7. Februar 1921.)

2,4-Dinitro-5-chlor-phenylhydrazin (II.) ist schon vor Jahren von H. Bahr gelegentlich unserer gemeinsamen Versuche über die Reaktionsfähigkeit der beiden Chloratome im 2,4-Dinitro-1,5-dichlor-benzol (I.) aus diesem und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung erhalten worden<sup>1)</sup>. Nach sonstigen Erfahrungen auf diesem



Gebiete, mußte darin unter geeigneten Bedingungen auch das zweite Chloratom durch andere Substituenten zu ersetzen sein. Damit eröffnete sich aber die Möglichkeit, zahlreiche neue Abkömmlinge des 2,4-Dinitro-phenylhydrazins (III.) von Curtius und Dedichen<sup>2)</sup> und aus ihnen durch Vereinigung mit Chinonen und Chinon-oximen verwickelt gebaute und auf anderem Wege kaum zugängliche Azobenzol-Derivate zu gewinnen<sup>3)</sup>.

Ich habe deshalb die Untersuchung in dieser Richtung, wenn auch mit großen Unterbrechungen, weitergeführt und die eben ange-deutete Reaktionsfolge in der Tat in einer großen Anzahl von Beispielen verwirklichen können. Dabei hat es sich allerdings wegen der Empfindlichkeit des Hydrazinrestes in *ortho*-Stellung zu einer Nitrogruppe als zweckmäßig erwiesen, im 2,4-Dinitro-1,5-dichlor-benzol zunächst ein Chloratom gegen den anderen Substituenten auszutau-

<sup>1)</sup> A. 402, 84 [1914].    <sup>2)</sup> J. pr. [2] 50, 257 [1894].

<sup>3)</sup> Borsche, A. 357, 171 [1907].