

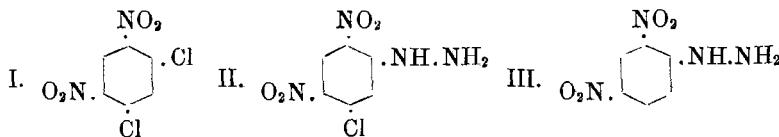
Mit Benzophenon endlich erhielt ich bei dem gleichen Versuch nach 5-stündigem Erwärmen erst auf Wasserzusatz eine milchige Trübung, die sich schnell in feine, gelbliche Nadeln verwandelte. Krystallform, Schmelzpunkt (162°) und Zusammensetzung des aus Alkohol umkrystallisierten Stoffes kennzeichneten 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 worden¹⁾. 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 Dedichen²⁾ und aus ihnen durch Vereinigung mit Chinonen und Chinon-oximen verwickelt gebaute und auf anderem Wege kaum zugängliche Azobenzol-Derivate zu gewinnen³⁾.

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

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

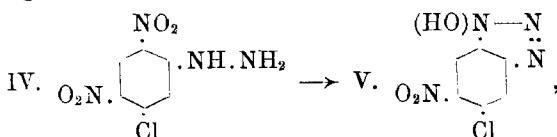
³⁾ Borsche, A. 357, 171 [1907].

schen und nachher den Hydrazinrest einzuführen. Auf diese Weise bin ich dann aber ohne besondere Schwierigkeit gelangt:

Vom 2.4-Dinitro 5-chlor-anilin zum 2.4-Dinitro-5-hydrazino-anilin, vom 2.4-Dinitro-5-chlor-N-dimethylanilin zum 2.4-Dinitro-5-hydrazino-N-dimethylanilin, vom 2.4-Dinitro-5-chlor-diphenylamin zum 2.4-Dinitro-5-hydrazino-diphenylamin, vom 2.4-Dinitro-5-chlor-phenol zum 2.4-Dinitro-5-hydrazino-phenol, vom [2.4-Dinitro-5-chlor-phenyl]-essigsäure-äthylester zum [2.4-Dinitro-5-hydrazino-phenyl]-essigsäure-äthylester und vom [2.4-Dinitro-5-chlor-phenyl]-malonsäure-diäthylester zum [2.4-Dinitro-5-hydrazino-phenyl]-malonsäure-diäthylester.

Alle diese neuen Phenylhydrazine sind lebhaft gefärbte und meist prächtig krystallisierende Stoffe, die in ihrem Verhalten natürlich vielfache Ähnlichkeit mit dem einfachsten Glied der Reihe, dem 2.4-Dinitro-phenylhydrazin aufweisen. Vor allem vereinigen sie sich wie dieses in salzsaurer Lösung (für deren Darstellung allerdings wegen ihrer Schwerlöslichkeit in jedem Fall erst die günstigsten Bedingungen ausprobiert werden müssen!) mit Chinonen der Benzolreihe glatt zu substituierten Dinitro-oxy-azobenzolen, mit Chinon-oximen zu den entsprechenden Chinonoxim-dinitrophenylhydrazenen, aus denen durch Oxydation mit Salpetersäure in der Regel leicht die zugehörigen Trinitro-azoverbindungen gewonnen werden können.

Von besonderem Interesse war die Beantwortung der Frage, ob es möglich sein würde, im 2.4-Dinitro-5-chlor-phenylhydrazin das zweite Chloratom ebenfalls durch den Hydrazinrest zu ersetzen, weil Dihydrazine mit zwei Hydrazinresten an einem Kern in der Benzolreihe bisher anscheinend noch nicht bekannt sind. Die Aussicht darauf war insofern nicht sehr groß, als anzunehmen war, daß der erforderliche Überschuß an Hydrazinhydrat das vorhandene Dinitro-chlor-phenylhydrazin sogleich in Nitro chlor benzazimidol verwandeln würde¹⁾:

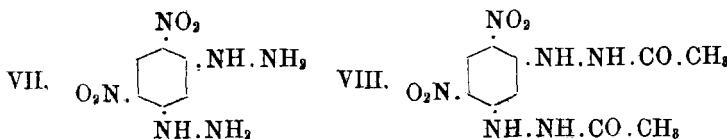
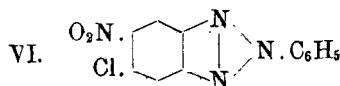


denn mit Phenyl-hydrazin gibt Dinitro-dichlor-benzol ohne weiteres das erwartete Phenyl-*pseudo*-azimido-2.3-nitrochlorbenzol (VI.)²⁾. Zu meiner Überraschung blieb der Ringschluß aber aus. Aus 2.4-Dinitro-5-chlor-phenylhydrazin und 2 Mol. Hydrazin-hydrat bildete sich viel-

¹⁾ Curtius und M. Meyer, J. pr. [2] 76, 369 [1907].

²⁾ Zincke und Scharff, A. 370, 302 [1909].

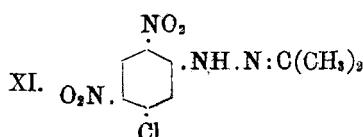
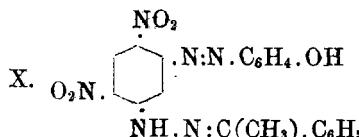
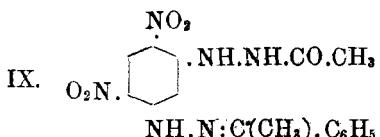
mehr ohne irgendwelche Nebenreaktionen 4.6-Dinitro-1.3-dihydrazino-benzol (VII.).



Bequemer und in gleich guter Ausbeute erhält man es direkt aus 1.3-Dinitro-4,6-dichlor-benzol und 4 Mol. Hydrazin-hydrat. Beide Hydrazinreste darin sind gleich reaktionsfähig. Es liefert beim Kochen mit Eisessig ein symmetrisches *N*^β,*N*^{β'}-Diacetyl derivat (VIII.), mit Aldehyden und Ketonen sofort Di-kondensationsprodukte, mit Chinonen Disazoverbindungen, mit Chinon-oximen Dinitrophenyl-dihydrazone. Um zu unsymmetrischen Derivaten zu kommen, muß man von den entsprechenden Derivaten des Dinitrochlor-phenylhydrazins ausgehen und in diesen .Cl gegen .NH.NH₂ auswechseln. So habe ich z. B. dargestellt:

Aus *N*^β-Acetyl-2,4-dinitro-5-chlor-phenylhydrazin und Hydrazin-hydrat das *N*^β-Acetyl-4,6-dinitro-1,3-dihydrazino-benzol und daraus durch Vereinigung mit Acetophenon das Hydrazon (IX.), aus 2,4-Dinitro-5-chlor-4'-oxy-azobenzol und Hydrazin-hydrat das 2,4-Dinitro-5-hydrazino-4'-oxy-azobenzol und daraus durch Acetophenon das Hydrazon (X.).

Dagegen gelang es mir nicht, Aceton-2,4-dinitro-5-chlor-phenylhydrazon (XI.) in heißem Alkohol mit Hydrazin hydrat zu Aceton-2,4-dinitro-5-hydrazino-phenylhydrazon umzusetzen. Es wurde dabei gespalten und lieferte nur freies 4,6-Dinitro-1,3-dihydrazino-benzol.



Versuche.

A. 2.4-Dinitro-5-chlor-phenylhydrazin und andere 5-substituierte Abkömmlinge des 2.4-Dinitro-phenylhydrazins.
I 2.4-Dinitro-5-chlor-phenylhydrazin (II).

Eine Lösung von 11.9 g Dinitro-*m*-dichlor-benzol (I) in 120 ccm Alkohol wird siedend heiß unter gutem Umschütteln mit 5.5 g Hydrazin-hydrat¹⁾ in 20 ccm Alkohol in kleinen Anteilen versetzt. Jeder Tropfen davon ruft lebhafte Reaktion hervor, die Mischung färbt sich dunkelrotbraun und fängt nach wenigen Augenblicken an, rotgelbe Blättchen auszuscheiden. Sie werden nach einigen Stunden abgesaugt, mit Wasser und kaltem Alkohol ausgewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Die Ausbeute daran beträgt 8—9 g, die zur Reinigung in der 15-fachen Menge Essigester gelöst und nach Zugabe der 10-fachen Menge Alkohol zur Krystallisation hingestellt werden. Sie schmelzen danach bei 198°.

0.2223 g Sbst.: 0.2527 g CO₂, 0.0475 g H₂O.

C₆H₅O₄N₄Cl (232.57). Ber. C 30.96, H 2.17.

Gef. • 31.00, > 2.39.

Die Verbindung ist schwer löslich in heißem Alkohol und in heißer, verd. Salzsäure, aus der sich beim Erkalten ihr Chlorhydrat in feinen, gelben Nadeln absetzt. Verd. Natronlauge nimmt sie beim Erwärmen unter lebhafter Gasentwicklung mit dunkelbrauner Farbe auf; die Lösung trübt sich bald und scheidet beim Stehen braune, zähflüssige Tröpfchen ab.

Acet-dinitro-chlor-phenylhydrazid, (NO₂)₂C₆H₄Cl.NH.NH.CO.CH₃, gewonnen durch 2-stündiges Kochen des Hydrazins mit der 10-fachen Menge Eisessig, löst sich leicht in heißem Alkohol und krystallisiert daraus beim Verdünnen in feinen, gelben Nadeln vom Schmp. 192—193°.

0.1211 g Sbst.: 21.7 ccm N (16°, 744 mm).

C₈H₇O₅N₄Cl (274.60). Ber. N 20.41. Gef. N 20.25.

Verd. Natronlauge nimmt es mit tief rotbrauner Farbe auf, durch Säuren wird es unverändert wieder ausgefällt.

Wendet man statt des Eisessigs ein Gemisch gleicher Teile Eisessig und Essigsäure-anhydrid an, so entsteht schon bei Wasserbad-Temperatur neben etwas Harz Diacet-dinitro-chlor-phenylhydrazid, (NO₂)₂C₆H₄Cl.NH.N(CO.CH₃)₂; es kommt aus verd. Alkohol in feinen, gelben, bei 131—132° schmelzenden Nadelchen heraus.

¹⁾ Hier wie später ist darunter das etwa 90-proz. Handelspräparat zu verstehen.

2.4-Dinitro-4'-oxy-5-chlor-azobenzol,
 $(NO_2)_2C_6H_2Cl.N:C_6H_4.OH$.

4.7 g Dinitro-chlor-phenylhydrazin werden mit 5 ccm rauchend. Salzsäure in 200 ccm Alkohol gelöst und noch heiß mit 2.2 g Chinon in 25 ccm Alkohol vermischt. Dabei tritt ein Farbenumschlag von hell- nach dunkelrot ein. Nach 1 Stde. destilliert man reichlich die Hälfte des Alkohols ab und verdünnt danach bis zu beginnender Trübung, woraufhin nach einiger Zeit die Krystallisation des Kondensationsproduktes beginnt. Es bildet braune, bei 190—191° schmelzende Nadeln, die sich leicht in heißem Alkohol und (mit leuchtend violettreter Farbe) in verd. Natronlauge lösen.

0.1919 g Sbst.: 28.6 ccm N (17°, 748 mm).

$C_{12}H_7O_5N_4Cl$ (322.62). Ber. N 17.37. Gef. N 17.10,

Chinonoxim-2.4-dinitro-5-chlor-phenylhydrazone,
 $(NO_2)_2C_6H_2Cl.NH.N:C_6H_4:N.OH$,

fällt fast quantitativ in dunkelroten, stahlblau schimmernden Nadelchen aus, wenn man äquimolekulare Mengen Dinitro chlor-phenylhydrazin und Chinon-oxim in heißer, alkoholisch salzsaurer Lösung zusammenbringt. Es zersetzt sich lebhaft bei 224—225°, löst sich kaum in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer in Nitrobenzol, aus dem es sich gut umkrystallisieren lässt, und wurde für die Analyse nur durch Auswaschen mit Alkohol und Äther gereinigt.

0.0922 g Sbst.: 0.1432 g CO_2 , 0.0230 g H_2O .

$C_{12}H_8O_4N_5Cl$ (337.63). Ber. C 42.67, H 2.39.

Gef. » 42.37, » 2.71.

Kocht man 1.69 g davon mit 23 ccm Eisessig und 2 ccm Salpetersäure (D. 1.39) kurz auf, so gehen sie unter lebhafter Entwicklung von Stickoxyden in Lösung. Beim Erkalten setzen sich daraus gelbbraune Krusten von

2.4.4'-Trinitro-5-chlor-azobenzol, $(NO_2)_3C_6H_2Cl.N:C_6H_4.NO_2$, ab; es löst sich kaum in Alkohol, leicht in Eisessig und krystallisiert daraus auf Wasserzusatz als hellrotbraunes Pulver, das bei 154° zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmilzt. Ausbeute 1.2 g.

0.0958 g Sbst.: 16.8 ccm N (15°, 743 mm).

$C_{12}H_6O_6N_5Cl$ (351.62). Ber. N 19.92. Gef. N 19.82.

II. 2.4-Dinitro-5-hydrazino-anilin,
 $(NO_2)_2(NH_2.NH).C_6H_4.NH_2$.

3.3 g 2.4-Dinitro-5-chlor-anilin¹⁾ werden in 50 ccm Alkohol mit der berechneten Menge Hydrazin-hydrat 1/2 Stde. auf dem Wasserbad

¹⁾ Gewonnen nach Fries, A. 389, 341 [1912].

erwärmte. Nach wenigen Minuten beginnt die Abscheidung rotbrauner Nadelchen, durch die das Gemisch bald zu einem dünnen Brei erstarrt. Sie werden nach dem Erkalten abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen und schließlich aus Nitro-benzol umkristallisiert. Schmp. danach 236—237° unter völliger Zersetzung. Ausbeute 3.1 g.

0.1318 g Sbst.: 0.1612 g CO₂, 0.0403 g H₂O.

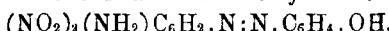
C₆H₇O₄N₅ (213.14). Ber. C 33.80, H 3.31.

Gef. > 33.49, > 3.43.

Der neue Stoff löst sich in verd. Natronlauge mit dunkelroter Farbe, in kochender, verd. Salzsäure nur schwer (beim Erkalten kristallisiert daraus das Chlorhydrat in dunkelroten Nadeln), besser in verd., wäßrig-alkoholischer.

Zur Gewinnung von

2.4-Dinitro-5-amino-4'-oxy-azobenzol,



werden 1.07 g davon feinst gepulvert mit 200 ccm Alkohol + 40 ccm n-Salzsäure aufgekocht, heiß filtriert und mit 0.24 g Chinon in 10 ccm Alkohol vermischt. Nach einigen Stunden destilliert man den größten Teil des Alkohols ab. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einem Brei brauner Krystallchen. Sie bilden nach dem Umkristallisieren aus verd. Alkohol ein rotbraunes Pulver, lösen sich in Natronlauge mit orangeroter Farbe und zersetzen sich von etwa 140° an allmählich ohne scharfen Schmelzpunkt.

0.1156 g Sbst.: 22.7 ccm N (16°, 749 mm).

C₁₂H₉O₆N₅ (303.18). Ber. N 23.10. Gef. N 22.86.

III. 2.4-Dinitro-5-hydrazino-N-dimethylanilin,



Aus 2.45 g Dinitro-chlor-N-dimethylanilin¹⁾ und 1.1 g Hydrazinhydrat in 75 ccm Alkohol bei 1/2 stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade. Beim Erkalten krystallisiert das neue Hydrazin in prachtvollen, leuchtendroten, flachen Nadeln vom Schmp. 177—178° in beinahe quantitativer Ausbeute aus. Es löst sich schwer wieder in heißem Alkohol, dagegen verhältnismäßig leicht in verd. Salzsäure.

0.1035 g Sbst.: 26.9 ccm N (17°, 744 mm).

C₈H₁₁O₄N₅ (241.18). Ber. N 29.05. Gef. N 29.31.

0.6 g davon wurden unter gelindem Erwärmen in 30 ccm Alkohol + 1 ccm räuchender Salzsäure gelöst und 0.27 g Chinon, in etwas Al-

¹⁾ Gewonnen in beinahe theoretischer Menge durch 3-stündiges Kochen von 3.6 g Dinitro-dichlor-benzol in 36 ccm Alkohol mit 2 g 33-proz. Dimethylamin-Lösung und 2 g krystallisiertem Natriumacetat.

kohol gelöst, dazugegeben. Nach einiger Zeit schieden sich reichlich rotbraune Nadeln von

2.4-Dinitro-5-dimethylamino-4'-oxy-azobenzol,
 $(\text{CH}_3)_2\text{N.C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2.\text{N:N.C}_6\text{H}_4.\text{OH}$,

ab, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol + Wasser bei 216—217° schmolzen und sich in Natronlauge mit orangeroter Farbe lösten.

0.0868 g Sbst.: 0.1623 g CO_2 , 0.0330 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_5$ (331.22). Ber. C 50.74, H 3.96.

Gef. • 51.01, • 4.25.

Chinonoxim-2.4-dinitro-5-dimethylamino-phenyl-hydrazone,
 $(\text{CH}_3)_2\text{N.C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2.\text{NH.N:C}_6\text{H}_4:\text{N.OH}$.

Die orangefarbene Lösung von 2.41 g Dinitrodimethylamino-phenylhydrazin in 120 ccm Alkohol + 4 ccm rauchend. Salzsäure färbt sich auf Zusatz von 1.23 g Chinonoxim in 25 ccm Alkohol sofort tief rotbraun. Nach einigen Stunden hat sich das Kondensationsprodukt als schweres, rotbraunes Krystallmehl vollständig abgeschieden. Die Ausbeute daran beträgt etwa 3.1 g; es schmilzt bei 227° und löst sich violettröt in Natronlauge.

0.1247 g Sbst.: 26.7 ccm N (16°, 787 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_6$ (346.24). Ber. N 24.28 Gef. N 24.53.

2.4.4'-Trinitro-5-dimethylamino-azobenzol,
 $(\text{CH}_3)_2\text{N.C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2.\text{N:N.C}_6\text{H}_4.\text{NO}_2$.

Aus 1.2 g des Chinonoxim-hydrazons durch Aufkochen mit 50 ccm Eisessig + 2.5 ccm Salpetersäure (D. 1.39). Es löst sich dabei binnen kurzem völlig unter lebhafter Entwicklung von Stickoxyden. Aus der erkaltenden Flüssigkeit setzen sich orangefarbene Krusten der Trinitroverbindung ab, die beim Umkristallisieren aus Eisessig (50 ccm) in ein leuchtend orangefarbenes Pulver übergehen. Es sintert von 190° ab und schmilzt bei 214—216°.

0.1336 g Sbst.: 0.2285 g CO_2 , 0.0426 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_6$ (360.13). Ber. C 46.67, H 3.36.

Gef. • 46.66, • 3.56.

IV. 2.4-Dinitro-5-hydrazino-diphenylamin,
 $(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_2.\text{NH})\text{C}_6\text{H}_2.\text{NH.C}_6\text{H}_5$.

Aus 0.9 g Dinitro chlor-diphenylamin und 0.35 g Hydrazin-hydrat in 90 ccm Alkohol durch 2 stündiges Erwärmen. Es krystallisiert danach beim Abkühlen in feinen, orangefarbenen Nadeln aus, die bei 197—198° schmelzen, sich schwer in siedendem Alkohol, leichter in

heißer, wäßrig-alkoholischer Salzsäure lösen und von warmer Natronlauge unter Gasentwicklung langsam zersetzt werden.

0.1256 g Sbst.: 0.2293 g CO₂, 0.0453 g H₂O.

C₁₂H₁₁O₄N₃ (289.20). Ber. C 49.81, H 3.83.

Gef. » 49.73, » 4.02.

V. 2.4-Dinitro-5-hydrazino-phenol, (NO₂)₂(NH₂.NH)C₆H₂OH.

Wenn man 4.36 g Dinitro-chlor phenol in 50 ccm Alkohol mit 3.3 g (3 Mol.) Hydrazin-hydrat auf dem Wasserbad erwärmt, scheiden sich zunächst lange, dunkelgelbe Nadeln seines Hydrazinsalzes ab, die allmählich in ein rötlich-gelbes Pulver, das Hydrazinsalz des Dinitro-hydrazino-phenols, übergehen. Nach 6 Stdn. wird erkalten gelassen, abgesaugt und der Filterrückstand mit 200 ccm Wasser aufgekocht, worin er sich bis auf wenig dunklen Schlamm löst. Das Filtrat davon wird bei gewöhnlicher Temperatur vorsichtig mit verd. Salpetersäure angesäuert, solange diese noch weitere Fällung hervorruft. Dabei fällt das Hydrazin in feinen, eigelben Flocken aus, die in trocknem Zustande vollkommen gelbem HgO gleichen. Die Ausbeute daran beträgt etwa 4 g.

2.4-Dinitro-5-hydrazino-phenol braucht zur Lösung etwa die 200-fache Menge heißen Alkohols. Es krystallisiert daraus in rotbraunen, runden Körnchen, die sich bei 197° unter lebhafter Zersetzung verflüssigen. Es löst sich gut in warmer, wäßrig-alkoholischer Salzsäure und verd. Natronlauge, wird aber von letzterer sogleich unter lebhaftem Aufschäumen zersetzt.

0.1776 g Sbst.: 0.2196 g CO₂, 0.0454 g H₂O.

C₆H₆O₅N₄ (214.12). Ber. C 33.64, H 2.82.

Gef. » 33.73, » 2.86

2.4-Dinitro-5-acethyldrazino-phenol, (NO₂)₂(OH)C₆H₂.NH.NH.CO.CH₃, erhalten durch 2-stündiges Kochen des Hydrazins mit der 20-fachen Menge Eisessig, löst sich auch in kochendem Alkohol kaum. Aus der 25-fachen Menge Eisessig kommt es in hellgelben Nadeln heraus, die nach vorherigem Sintern bei 225—226° unter völliger Zersetzung schmelzen.

0.1442 g Sbst.: 0.1996 g CO₂, 0.0458 g H₂O.

C₈H₈O₆N₄ (256.14). Ber. C 37.49, H 3.15.

Gef. • 37.75, • 3.55.

Acetophenon-2.4-dinitro-5-oxy-phenylhydrazone,
(NO₂)₂(OH)C₆H₂.NH.N:C(CH₃).C₆H₅.

0.8 g des Hydrazins wurden in 50 ccm Alkohol + 50 ccm $\frac{v}{2}$ -Salzsäure gelöst und heiß mit einer alkoholischen Lösung von 0.5 g

Acetophenon vermischt. Die Mischung erstarre fast augenblicklich durch das in voluminösen, dunkelgelben Flocken ausfallende Kondensationsprodukt. Es krystallisiert aus Eisessig (60 ccm) in feinen, braunen Nadeln vom Schmp. 205—206°.

0.1185 g Sbst.: 18.3 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{14}H_{18}O_5N_4$ (316.21). Ber. N 17.72. Gef. N 17.60.

2.4-Dinitro-5.4'-dioxy-azobenzol, $(NO_2)_2(OH)C_6H_2.N:N.C_6H_4.OH$.

Versetzt man die warme rotgelbe Lösung von 1.07 g Dinitrohydrazino-phenol in 100 ccm 50-proz. Alkohol + 2.5 ccm rauchender Salzsäure mit der berechneten Menge alkoholischer Chinonlösung, so vertieft sich ihre Farbe sofort noch dunkelrot. Am nächsten Tage hat sich daraus die Dioxyazoverbindung praktisch vollständig in rotbraunen Nadeln abgesetzt. Sie schmilzt nach dem Umlösen aus Alkohol + Wasser bei 218° unter Zersetzung und wird von Natronlauge mit intensiv orangeroter Farbe aufgenommen.

0.2247 g Sbst.: 0.3890 g CO_2 , 0.0474 g H_2O .

$C_{12}H_8O_6N_4$ (304.16). Ber. C 47.36, H 2.65.

Gef. » 47.22, » 2.36.

Ich habe den Stoff auch aus 2.4-Dinitro-4'-oxy-5-chlor-azobenzol (s oben) darzustellen versucht, indem ich 1.5 g davon mit 1.5 g Natriumacetat und 6 g Acetamid $\frac{3}{4}$ Std. bei 170° verschmolz, aber ohne endgültiges Ergebnis. Ein großer Teil des in Arbeit genommenen Materials zersetzte sich dabei, aus dem Rest ließ sich die Dibenzoylverbindung des Dinitro-dioxy-azobenzols nicht zweifelsfrei isolieren. Aus dem reinen Präparat durch Benzoylieren in Pyridin bereitet bildet sie ein rotbraunes, in Alkohol fast unlösliches Pulver, das aus einem Gemisch von Aceton (oder Essigester) und Alkohol in feinen Nadeln vom Schmp. 166° herauskommt.

0.1215 g Sbst.: 0.2723 g CO_2 , 0.0380 g H_2O .

$C_{26}H_{16}O_8N_4$ (512.30). Ber. C 60.93, H 3.15.

Gef. » 61.14, » 3.30.

Chinonoxim-2.4-dinitro-5-oxy-phenylhydrazon, $(NO_2)_2(OH)C_6H_2.NH.N:C_6H_4:N.OH$,

unter denselben Bedingungen wie oben aus 1.07 g des Hydrazins und 0.62 g Chinon oxim in einer Ausbeute von 1.3 g erhalten, bildet nach dem Auskochen mit Alkohol ein feines, dunkelrotes Krystallmehl, das sich rotbraun in verdünnter Natronlauge löst und sich unter Aufschäumen bei 213—215° zersetzt.

0.1175 g Sbst.: 22.5 ccm N (16°, 753 mm).

$C_{12}H_9O_6N_5$ (319.18) Ber. N 21.95. Gef. N 22.11.

Kocht man 1 g davon einige Augenblicke mit 28 ccm Eisessig + 2 ccm Salpetersäure (D. 1.39), so entsteht eine klare, hellrote Lösung; aus der durch Wasser

2.4.4'-Trinitro-5-oxy-azobenzol, $(\text{NO}_2)_2(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{N}:\text{N.C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$, gefällt wird. Es wurde mit 40 ccm Eisessig aufgenommen und schied sich auf Zusatz von 10 ccm Wasser daraus in roten Nadeln vom Schmp. 179° wieder ab.

0.0883 g Sbst.: 0.1410 g CO_2 , 0.0201 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$ (333.17). Ber. C 43.24, H 2.12.

Gef. » 43.55, » 2.35.

VI. [2.4-Dinitro-5-hydrazino-phenyl]-essigsäure-äthylester, $(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_2\cdot\text{NH})\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$.

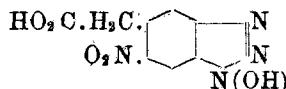
Versetzt man eine Lösung von 2.76 g [Dinitro-chlor-phenyl]-essigsäure-äthylester in ca. 30 ccm Alkohol heiß mit 1.1 g Hydrazinhydrat, so färbt sie sich fast schwarz, hellt sich aber bald wieder nach rot auf und beginnt gelbbraune Nadeln auszuscheiden. Nach 1 Stde. lässt man erkalten und saugt ab. Der Filterrückstand kristallisiert aus 100 ccm Alkohol in feinen, leuchtend orangeroten Nadeln vom Schmp. 174°. Ausbeute 2.4 g.

0.1400 g Sbst.: 24.6 ccm N (20°, 743 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_4$ (284.19). Ber. N 19.72. Gef. N 20.01.

Beim Erwärmen mit verd. Sodalösung löst sich der Ester anfangs mit dunkelbrauner Farbe, die aber schnell verblaßt. Auf Salpetersäure-Zusatz schlägt sie nach gelb um, und nach einigen Tagen haben sich gelblichweiße Körnchen abgesetzt. Sie verwandeln sich bei öfterem Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser in glitzernde, gelbliche Blättchen von

1-Oxy-6-nitro-azimidobenzol-
5-essigsäure (?),



die sich oberhalb 200° dunkel färben und bei 224° ziemlich heftig verpuffen.

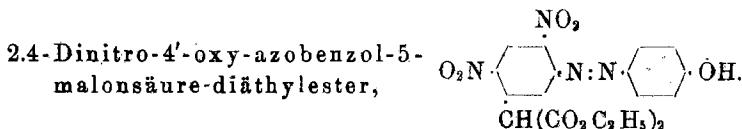
VII. [2.4-Dinitro-5-hydrazino-phenyl]-malonsäure-diäthylester, $(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_2\cdot\text{NH})\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$.

Aus 3.6 g [Dinitro-chlor-phenyl]-malonsäure-diäthylester und 1.1 g Hydrazinhydrat in 36 ccm Alkohol durch 1-stündiges Erwärmen. Beim Aufbewahren scheidet das Gemisch neben farblosen Nadeln von Hydrazinchlorid allmählich daß. neue Hydrazin in derben, zu rundlichen Körnern vereinigten, blutroten Prismen ab. Ausbeute daran

2.8 g, Schmelzpunkt nach wiederholtem Umkristallisieren aus wenig Alkohol 104—105°. Es löst sich ziemlich leicht, aber scheinbar nicht unverändert in warmer Sodalösung, dagegen nur wenig in heißer, verd. Salzsäure.

0.0809 g Sbst.: 11.1 ccm N (18°, 756 mm):

$C_{13}H_{16}O_8N_4$ (356.24). Ber. N 15.37. Gef. N 15.75.



Wenn man 1 g des Hydrazins in 30 ccm Alkohol bei Zimmertemperatur mit 30 ccm *n*-Salzsäure und einer alkoholischen Lösung von 0.3 g Chinon vermischt, bekommt man sofort Farbenumschlag nach dunkelrot und milchige Trübung, die nach und nach in die roten Nadeln der Oxyazoverbindung übergeht. Sie wurden aus 25 ccm Alkohol umkristallisiert und schmolzen danach bei 138°.

0.1672 g Sbst.: 0.8144 g CO₂, 0.0640 g H₂O.

$C_{19}H_{18}O_9N_4$ (446.28). Ber. C 51.11, H 4.07.

Gef. » 51.28, » 4.28.

[Chinon-oxim-1.4]-[2'.4'-dinitro-phenylhydrazon]-
[5'-malonsäure-diäthylester],
 $(C_2H_5O_2C)_2CH.C_6H_2(NO_2)_2.NH.N:C_6H_4:N.OH$,

wird unter denselben Bedingungen aus dem Ester und der äquimolekularen Menge Chinonoxim erhalten. Es scheidet sich langsam als dunkelrotes Pulver ab, kristallisiert aus der 75-fachen Menge kochenden Alkohols in granatroten, rhombisch begrenzten Blättchen mit dunkelgrünem Oberflächenreflex und schmilzt unter Aufschäumen bei 188°.

0.0825 g Sbst.: 10.9 ccm N (18°, 752 mm).

$C_{19}H_{18}O_9N_5$ (461.30). Ber. N 15.19. Gef. N 15.11.

Natronlauge nimmt es mit tief violettroter Farbe auf. Durch Eisessig-Salpetersäure wird es, wenn auch unter reichlicher Harzbildung, zum zugehörigen Trinitro-azobenzol oxydiert.

B. 4.6-Dinitro-1.3-dihydrazino-benzol:

I. 4.6-Dinitro-1.3-dihydrazino-benzol (VII),

habe ich zunächst durch Umsetzung von 2.4-Dinitro-5-chlor-phenylhydrazin und Hydrazinhydrat in der 80-fachen Menge siedenden Alkohols erhalten. Vorteilhafter geht man aber vom 1.3-Dinitro-4.6-dichlor-benzol selbst aus. 9.6 g davon werden in 700 ccm Alkohol

gelöst und heiß mit der gleichen Menge Hydrazin-hydrat in 50 ccm Alkohol vermischt. Die Reaktion zwischen beiden vollzieht sich unter diesen Umständen ohne besondere Lebhaftigkeit. Nach kurzer Zeit beginnt das Dihydrazin in dunkelgelben Nadelchen auszufallen. Sie werden am nächsten Tage abgesaugt und sind nach dem Auswaschen analysenrein. Die Ausbeute daran beträgt etwa 9 g; der geringe nach der Theorie noch fehlende Rest kam durch Einengen des Filtrats gewonnen werden.

0.1127 g Sbst.: 0.1297 g CO₂, 0.0380 g H₂O. — 0.0950 g Sbst.: 0.1110 g CO₂, 0.0326 g H₂O.

C₆H₈O₄N₆ (228.15). Ber. C 31.57, H 3.54.
Gef. » 31.39, 31.88, » 3.70, 4.00.

Dinitro-dihydrazino-benzol ist nicht merklich löslich in Benzol, sehr wenig in Alkohol und Essigester, etwas reichlicher in Pyridin, gut in siedendem Nitro-benzol, aus dem es beim Erkalten in stark glänzenden, flachen, braunen Nadeln wieder herauskommt. Es verpufft bei 246° unter Abscheidung von Ruß: C₆H₈O₄N₆ = 4 H₂O + 3 N₂ + 6 C. Beim Erwärmen mit verd. Natronlauge wird es unter Gasentwicklung gelöst und zersetzt, von wäßriger Salzsäure wenig, von wäßrig-alkoholischer verhältnismäßig reichlich aufgenommen, bei längerem Kochen aber ebenfalls allmählich verändert.

II. Symmetrische Abkömmlinge des 4,6-Dinitro-1,3-dihydrazino-benzols.

4.6-Dinitro-1,3-bis-[N^β-acetyl-hydrazino]-benzol (VIII.).

1 g das Dihydrazins wird mit 100 ccm Eisessig 2 Stdn. am Steigrohr gekocht. Es löst sich dabei vollständig; beim Erkalten kristallisiert das Diacetyl derivat in citronengelben Nadeln aus. Sie färben sich oberhalb 280° dunkelbraun, sintern und sind bei etwa 305° völlig geschmolzen.

0.1643 g Sbst.: 0.2304 g CO₂, 0.0580 g H₂O.
C₁₀H₁₂O₆N₆ (312.21). Ber. C 38.45, H 3.88.
Gef. » 38.20, » 3.92.

4.6-Dinitro-phenylen-1,3-dihydrazon des Formaldehyds, (NO₂)₂C₆H₄(NH.N:CH₂)₂.

Eine heiße filtrierte Lösung von 1.14 g Dinitro-phenylen-dihydrazin in 75 ccm Alkohol + 70 ccm Wasser + 5 ccm rauchend. Salzsäure wurde mit einigen ccm käuflicher 40-proz. Formaldehyd-Lösung versetzt, die sofort einen hellgelben, flockig-kristallinen Niederschlag hervorrief, nach Zugabe von 8 g kryst. Natriumacetat noch einige Stunden auf dem Wasserbade digeriert und abgesaugt. Das

Dihydrazon, das dabei auf dem Filter zurückbleibt, ist praktisch unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in siedendem Eisessig, leicht in heißem Nitro-benzol. Aus ersterem krystallisiert es in dunkelgelben, mikroskopischen Nadelchen, aus letzterem in großen, bräunlichgelben, flachen Nadeln, die sich beim Erhitzen bräunen und bei 247° unter lebhafter Zersetzung schmelzen.

0.1726 g Sbst.: 0.2400 g CO₂, 0.0522 g H₂O.

C₈H₈O₄N₆ (252.16). Ber. C 88.08, H 3.20.

Gef. » 37.93, » 3.38.

4.6-Dinitro-phenylen-1.3-dihydrazon des Benzaldehyds,
(NO₂)₂C₆H₂(NH.N:CH.C₆H₅)₂ (?)

kann entweder ebenso wie das Formaldehyd-Derivat gewonnen werden, oder bequemer, indem man das Dihydrazin in der 30-fachen Menge heißen Nitro-benzols löst, die berechnete Menge Benzaldehyd hinzufügt und das Gemisch noch 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Es ist praktisch unlöslich in Alkohol und Eisessig, löst sich aber gut in kochendem Nitro-benzol, aus dem man es in prachtvollen, roten, bei 302—304° unter Zersetzung schmelzenden Blättchen von vollkommen einheitlichem Charakter erhält. Trotz scheinbar einwandfreier äußerer Beschaffenheit geben sie aber analytische Werte, die weder gut mit der theoretisch vorauszuschenden, noch mit irgend einer andern in Betracht kommenden Formel übereinstimmen!).

0.1253 g Sbst.: 0.2689 g CO₂, 0.0141 g H₂O. — 0.1232 g Sbst.: 0.2635 g CO₂, 0.0445 g H₂O. — 0.2078 g Sbst.: 33.1 ccm N (15°, 737 mm). — 0.2032 g Sbst.: 33.3 ccm N (15°, 737 mm).

C₂H₁₆O₄N₆ (404.29). Ber. C 59.39, H 3.99, N 20.79.
Gef. » 58.53, 58.35, » 3.94, 4.07, » 18.31, 18.70.

Das

4.6-Dinitro-phenylen-1.3-dihydrazon des Acetons,
(NO₂)₂C₆H₂[NH.N:C(CH₃)₂]₂,

wird aus der Lösung des Dihydrazins in wäßrig-alkoholischer Salzsäure durch Aceton als voluminöser, hellgelber Niederschlag gefällt. Es krystallisiert aus Eisessig oder Äthylacetat in feinen orange-farbenen Nadeln und schmilzt nach vorherigem Sintern bei 234—235° unter Gasentwicklung.

0.1192 g Sbst.: 0.1367 g CO₂, 0.0466 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₄N₆ (306.23). Ber. C 47.04, H 4.61.

Gef. » 46.78, » 4.37.

4.6-Dinitro-phenylen-1.3-dihydrazon des Acetessigsäure-äthylesters, (NO₂)₂C₆H₂[NH.N:C(CH₃).CH₂.CO₂C₂H₅]₂.

Dihydrazin (1.14 g) und Acetessigester wurden unter denselben Bedingungen, wie für Formaldehyd angegeben, mit einander umgesetzt.

!) Das Gleiche wiederholte sich bei der bei 313—314° sich zersetzenen Dianisal-Verbindung.

Das rohe Dihydrazon bildete ein klebriges Harz, das sich glatt in 40 ccm heißem Alkohol löste und sich daraus in dunkelgelben Kry stallblättern vom Schmp. 133—134° wieder ausschied.

0.0953 g Sbst.: 15.4 ccm N (15°, 745 mm).

$C_{18}H_{24}O_8N_6$ (452.36). Ber. N 18.58. Gef. N 18.77.

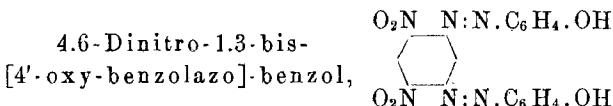
4.6-Dinitro-phenylen-1.3-dihydrazon des Benzophenons,
 $(NO_2)_2C_6H_2[NH.N:C(C_6H_5)_2]_2$.

1.82 g Benzophenon wurden in 36 ccm Alkohol gelöst und mit 1.14 g des Dihydrazins in 150 ccm wäßrig-alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt. Dabei trübe sich das Gemisch rasch durch flockige Aggregate dunkelgelber Nadelchen. Nach 1 Stde. wurden 8 g kryst. Natriumacetat zugesetzt, nach einer weiteren erkalten gelassen.

Das Dihydrazon löst sich kaum in Alkohol oder Eisessig, leicht in Nitro-benzol, aus dem es in derben, kleinen Nadeln krystallisiert. Es bräunt sich von etwa 280° ab und schmilzt bei 305° unter Aufschäumen.

0.0997 g Sbst.: 13.2 ccm N (14°, 741 mm).

$C_{32}H_{24}O_4N_6$ (556.42). Ber. N 15.11. Gef. N 15.35



Die wie üblich bereitete Lösung von 1.14 g des Dihydrazins in warmer verdünnt-alkoholischer Salzsäure veränderte auf Zugabe von 1.08 g Chinon in 20 ccm Alkohol ihre Farbe von orange nach dunkelrot, gab aber auch bei mehrtägigem Aufbewahren keine Fällung. Ich ließ sie darauf in einer Schale freiwillig verdunsten. Dabei blieb ein wenig einladender Rückstand von dunkelbraunen, langsam erstarrenden ölichen Tropfen neben einigen undeutlich krystallinen Aggregaten. Er wurde nach völligem Trocknen mit 15 ccm warmem Pyridin aufgenommen und mit 1.4 g Benzoylchlorid versetzt. Das Gemisch gerann beim Erkalten zu einem Krystallbrei, der nach einigen Stunden mit dem gleichen Volumen Alkohol verrührt und abgesaugt wurde. Dabei blieb auf dem Filter ein gelbrotes Pulver zurück, das nach gründlichem Auswaschen mit Alkohol bei 180—181° schmolz und sich bei der Analyse als Dibenzoylverbindung des Bis-oxyazokörpers erwies:

0.0960 g Sbst.: 0.2197 g CO_2 , 0.0304 g H_2O .

$C_{32}H_{20}O_8N_6$ (616.38). Ber. C 62.32, H 3.27.

Gef. > 62.44, > 3.54.

Die Ausbeute daran betrug etwa 1.4 g. Das Filtrat davon gab beim Einröhren in verd. Essigsäure nur schwarzes, zähes, im Alkohol kaum lösliches Harz.

1 g der reinen Dibenzoylverbindung wurde unter gelindem Erwärmen in 20 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und in 200 ccm Eiswasser eingerührt. Die leuchtendrote, feinflockige Fällung, die dabei entstand, löst sich rotviolett in verd. Natronlauge und spielend leicht in warmem Alkohol. Auf vorsichtigen Wasserzusatz krystallisierten daraus beim Erkalten mikroskopische Nadelchen vom Schmp. 244—245° und der Zusammensetzung des Dinitro-bis-[oxy-benzolazo]-benzols.

0.1465 g Sbst.: 0.2838 g CO₂, 0.0442 g H₂O.

C₁₈H₁₂O₆N₆ (408.25). Ber. C 52.93, H 2.96.

Gef. > 52.88, » 3.38.

Das

4.6-Dinitro-phenylen-1.3-dihydrazon des Chinon-oxims,
(NO₂)₂C₆H₂(NH.N:C₆H₄:N.OH)₂.

fällt langsam als sehr feines, hell rotbraunes Pulver aus, wenn man im vorigen Versuch das Chinon durch die entsprechende Menge Chinonoxim ersetzt. Es gibt mit verd. Natronlauge eine rotstichig blaue Lösung, löst sich dagegen nur sehr wenig in Eisessig, nicht merklich in Alkohol und zersetzt sich lebhaft bei 205°.

0.1700 g Sbst.: 37.0 ccm N (16°, 745 mm).

C₁₈H₁₂O₆N₈ (438.28). Ber. N 25.57. Gef. N 25.30.

Bei der Oxydation mit Eisessig-Salpetersäure hat es bisher keinen gut definierten Stoff geliefert.

III. Unsymmetrische Abkömmlinge des 4.6-Dinitro-1.3-dihydrazino-benzols.

Monoacetylverbindung des 4.6-Dinitro-1.3-dihydrazino-benzols, (NO₂)₂C₆H₂(NH.NH₂)(NH.NH.CO.CH₃).

Wenn man eine heiße Lösung von 2.74 g Acet-dinitro-chlor-phenylhydrazid in 55 ccm Alkohol mit 1.1 g Hydrazin-hydrat in 5 ccm Alkohol vermischt, färbt sie sich tief rotbraun und ist nach einigen Minuten durch Auscheidung des neuen Hydrazins zu einem Krystallbrei erstarrt. 1 g davon löst sich in etwa 150 ccm kochendem Alkohol und setzt sich daraus beim Erkalten in gelben Nadeln wieder ab. Schmp. 224° unter Zersetzung.

0.0932 g Sbst.: 25.2 ccm N (14°, 742 mm).

C₈H₁₀O₈N₆ (270.18). Ber. N 31.11. Gef. N 30.89.

Natriumcarbonat oder Natronlauge geben damit eine tief rotbraune Lösung, die sich bei gelindem Erwärmen unter stürmischer Gasentwicklung zersetzt.

0.9 g davon wurden in 40 ccm warmem Alkohol + 10 ccm *n*-Salzsäure gelöst und durch die berechnete Menge Acetophenon in das entsprechende Hydrazon IX. verwandelt. Es löst sich nicht in Alkohol, aber in Eisessig und krystallisiert daraus in orangeroten Nadeln. Schmp. 272° unter Zersetzung.

0.1430 g Sbst : 0.2697 g CO₂, 0.0573 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₅N₆ (372.36). Ber. C 51.56, H 4.33.

Gef. » 51.45, » 4.48.

**2.4-Dinitro-5-hydrazino-4'-oxy-azobenzol,
(NO₂)₂(NH₂.NH)C₆H₂.N:N.C₆H₄.OH.**

Aus 3.2 g 2.4-Dinitro-4'-oxy-5-chlor-azobenzol in 65 ccm heißem Alkohol durch Zusatz von 2 Mol. Hydrazin-hydrat, der Farbenvertiefung nach dunkelrot und leichtes Aufkochen hervorruft. Nachher wird noch 1/4 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich nach einiger Zeit z. T. pulverig, z. T. in fest an der Kolbenwand haftenden rotbraunen Krystallkrusten ab. Es löst sich nur wenig in siedendem Alkohol, reichlich in siedendem Nitro-benzol und zersetzt sich lebhaft bei 178—180°. Zur Analyse wurde es nur durch Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther gereinigt.

0.0830 g Sbst.: 19.0 ccm N (17°, 753 mm).

C₁₂H₁₀O₅N₆ (318.20). Ber. N 26.42. Gef. N 26.34.

0.8 g davon wurden einige Zeit mit 160 ccm Alkohol + 1 ccm rauchender Salzsäure gekocht, heiß filtriert und 0.3 g Acetophenon hinzugefügt. Die daraufhin auftretende Trübung schlug sich allmählich als dunkelrotes feines Pulver nieder. Es schmolz sehr unscharf oberhalb 200° und war nach dem analytischen Befund noch sehr unrein. Ein reineres Präparat des Hydrazons X. ließ sich aus dem Filtrat davon durch Zusatz von Natriumacetat und starkes Einengen gewinnen. Es bildete dunkelrote Körnchen und schmolz bei 224°.

0.1440 g Sbst.: 0.2991 g CO₂, 0.0542 g H₂O.

C₂₀H₁₆O₅N₆ (420.29). Ber. C 57.13, H 3.84.

Gef. • 56.67, » 4.21.