führen, um so zu der Oxydation vielleicht leichter zugänglichen Derivaten zu gelangen. Allein alle unsere in dieser Richtung angestellten Versuche sind bisher resultatlos gewesen; auch gegen die Chlorirung zeigt sich das Tetrachlor-m-Xylol ungemein beständig. Aus allen derartigen Versuchen ging diese Verbindung bisher stets unangegriffen wieder hervor, und nur noch die Einwirkung von nascirendem Chlor, eventuell im geschlossenen Rohr bei höherer Temperatur, erübrigt in Anwendung gebracht zu werden, um alle Hilfsmittel erschöpft zu haben.

LXII. Methode zur Darstellung von Azo-hydrazinen und Polyazoverbindungen;

von

C. Willgerodt.

(Vorläufige Mittheilung.)

Im Verein mit den weiter unten benannten Herren habe ich es unternommen, eine Reihe von Azohydrazinen und Polyazoverbindungen darzustellen. — Wenngleich unsere Arbeiten noch nicht abgeschlossen sind, berichte ich schon heute darüber, um dieselben ungestört weiter verfolgen zu können.

Die von mir angebahnte Darstellungsweise mehrfach azotirter Verbindungen besteht darin, Halogenazokörper durch Nitrirung umsetzbar mit Basen und somit auch mit Hydrazinen zu machen. — Beim Zusammentreffen der zu verketteten Körper spaltet sich in der bekannten Weise Salzsäure ab, und es tritt der enthalogenirte Rest der Azoverbindung in die Amidgruppe der Base ein.

Die für unsere Zwecke nöthigen weiter zu nitrirenden Nitrohalogenverbindungen wurden in der Weise gewonnen, dass wir Nitro-azo- oder Nitrohydrazokörper direct halogenirten oder auch dadurch, dass wir aromatische Nitrohalogensubstanzen mit beweglichen Halogenatomen auf Halogenhydrazine zur Einwirkung brachten. — Wir betrachten es als eine unserer Aufgaben, die Grenzen der Verkettung solcher Körper auf diesem Gebiete zu markiren.

Herrn Böhm habe ich veranlasst, Pikryl- und α -Dinitrophenylparachlorphenylhydrazine zu erzeugen und dieselben im oben gedachten Sinne zu verarbeiten; derselbe hat bislang die folgenden Körper gewonnen: 1. Rothcs Pikrylparachlorphenylhydrazin; dasselbe krystallisirt in dünnen, röthlichgelben Prismen, schmilzt unter Zersetzung bei 170° — 175° ; 2. Gelbes Pikryl-p-chlorphenylhydrazin; dasselbe erscheint nach der Darstellung fast amorph, gelb und krystallisirt aus Chloroform in sehr kleinen durchsichtigen, gelben Nadelchen, die gegen 176° schmelzen und sich dabei zersetzen. — Die gelbe Modification ist labil sie geht durch Aufkochen mit Alkohol in die rothe über. Beide Isomere liefern durch längeres Kochen mit Alkohol dasselbe Dinitroso-nitro-chlorazobenzol, beim Kochen mit Eisessig dasselbe Dinitromononitroso-p-chlorazobenzol, beim Oxydiren mit Chromsäure in Eisessig dasselbe Trinitro-p-Chlorazobenzol. — 3. Trinitro-p-chlorazobenzol,

vom Schmelzp. 138° — 139° ; 4. Dinitro-nitroso-p-chlorazobenzol, $\text{ClH}_4\text{C}_6 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{NO}$, vom Schmelzp. 241° — 242° ; 5. Dinitroso-nitro-p-chlorazobenzol $\text{ClH}_4\text{C}_6 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2(\text{NO}_2)$ vom Schmelzp. 199° — 200° ; 6. Tetranitro-p-chlorazobenzol $\text{Cl}(\text{NO}_2)\text{H}_3\text{C}_6 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ vom Schmelzp. 184° — 185° ; 7. Trinitro-mononitroso-p-chlorazobenzol

vom Schmelzp. 180° — 181° ; 8. Trinitro-nitrosoazobenzolphenylhydrazin $\text{H}_5\text{C}_6 \cdot \underset{\text{H}}{\text{N}} - \underset{\text{H}}{\text{N}} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{NO}$

vom Schmelzp. 130° — 131° ; 9. Trinitro-nitrosoazobenzol-p-chlorphenylhydrazin

vom Schmelzp. 145° — 156° ; 10. Trinitro-nitrosoazobenzol-azoparachlorbenzol

vom Schmelzp. 98° — 99° ; 11. Trinitro-nitrosoazobenzol-nitro-azo-p-chlorbenzol,

vom Schmelzp. 111° — 112° ; 12. Tetranitro-nitrosodisazobenzol-p-chlorphenylhydrazin,

$\text{ClH}_4\text{C}_6 \cdot (\text{NH})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{NO}$,
 vom Schmelzp. 238° — 239° ; 13. α -Dinitrophenyl-p-chlorphenyl-
 hydrazin, $\text{ClH}_4\text{C}_6 \cdot (\text{NH})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{NO}_2$, vom Schmelzp. 146°
 $\begin{matrix} (4) & : & (1) & : & (2) & : & (4) \end{matrix}$
 — 147° ; 14. Dinitro-p-chlorazobenzol $\text{ClH}_4\text{C}_6 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$
 vom Schmelzp. 151° — 152° ; 15. Nitro-nitroso-p-chlorazobenzol,
 $\text{ClH}_4\text{C}_6 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{NO})$, vom Schmelzp. 141° — 142° ;
 16. Dinitroso-p-chlorazobenzol, $\text{ClH}_4\text{C}_6 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO})_2$, vom
 Schmelzp. 135° — 136° .

Die meisten der vorstehenden Körper sind bereits analysirt.

Herrn Mühe habe ich mit der Darstellung und Bearbei-
 tung der Abkömmlinge des Metachlorphenylhydrazins betraut;
 derselbe hat bereits das Pikryl-m-chlorphenylhydrazin darge-
 stellt und analysirt; dasselbe ist orangefarbig, krystallisirt in
 in wohlausgebildeten Prismen, die bei 178° — 179° (uncorr.)
 schmelzen.

Die Darstellung und Verarbeitung des Orthochlorphenyl-
 hydrazins auf Polyazoverbindungen habe ich selbst in Angriff
 genommen. Ueberdies ist es mir gelungen, Pikrylhydrazin mit
 Bromchloroformlösung direct, ohne Halogenüberträger, zu bro-
 miren und in zwei verschiedene gebromte Verbindungen über-
 zuführen; die eine derselben krystallisirt in gelben Nadeln
 und schmilzt bei 269° , die höher bromirte dagegen tritt in
 licht rothgelben Nadeln auf und schmilzt bei 170° . — Ich
 beabsichtige, durch Nitrirung dieser Substanzen ihre Brom-
 atome beweglich und sie somit für die synthetische Darstellung
 von Azohydrazinen und Polyazokörpern nutzbar zu machen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass sich Herr Ellon mit
 der Nitrirung des Orthonitro-m-chlor- und des Orthonitroso-
 m-chlor-azobenzols beschäftigt, und dass derselbe bereits fest-
 gestellt hat, dass das Chloratom der Nitrosoverbindung durch
 die Nitrirung beweglich wird.

Nach Vollendung unserer Arbeiten werden wir über die-
 selben weiter berichten.

Freiburg i. B., im April 1890.