

## 277. Richard Möhlau: Über Anthrachinonyl-monohydrazine.

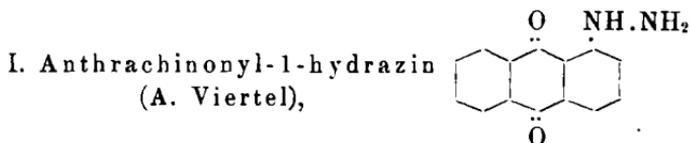
(Mitbearbeitet von A. Viertel und Fr. Reiner.)

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 6. Juli 1912.)

Im Jahre 1904 haben die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld <sup>1)</sup> ein Verfahren zur Darstellung von Hydrazinen der Anthrachionreihe beschrieben, welches darin besteht, daß man die aus Aminoanthrachinonen bzw. deren Derivaten erhältlichen Diazoniumsalze mit Alkalisulfiten oder Alkalibisulfiten zu Diazosulfonsäuren vom Typus R.N:N.SO<sub>3</sub>H umsetzt, diese durch Reduktion in die Hydrazinsulfonsäuren vom Typus R.NH.NH.SO<sub>3</sub>H bzw. R.N(SO<sub>3</sub>H).NH.SO<sub>3</sub>H verwandelt und letztere durch Erhitzen mit verdünnten Säuren in die betreffenden Hydrazine überführt. Die Ausbeuten sind nach diesem, der Emil Fischerschen Methode zur Darstellung primärer aromatischer Hydrazine nachgebildeten Verfahren recht befriedigende. Auffallenderweise versagt die V. Meyer-Leccosche Methode der Gewinnung von Arylhydrazinen in der Anthrachionreihe gänzlich.

Da sich die einfachsten Anthrachinonyl-hydrazine in dem Elberfelder Patent nicht beschrieben finden und deren Eigenschaften zu kennen uns von Interesse war (siehe die folgende Mitteilung), so haben wir sie näher untersucht.



Saures Anthrachinonyl-1-diazoniumsulfat <sup>2)</sup> wird für den vorliegenden Zweck in genügender Reinheit durch langsame Zugabe einer konzentrierten, wäßrigen Natriumnitrit-Lösung zu einem Brei von schwefelsaurem 1-Aminoanthrachinon erhalten. Die Konzentrationsverhältnisse sind so zu wählen, daß beim Verdünnen mit nur wenig Wasser das Diazoniumsalz sich in kristallisierter Form abscheidet.

In die Lösung von 22.3 g (1 Mol.) 1-Aminoanthrachinon in 120 ccm konzentrierter Schwefelsäure (1.84) werden 110 g zerkleinertes Eis gegeben, wobei kräftig gerührt und von außen gekühlt wird, damit das Verdünnen rasch erfolgen kann. Dabei bildet sich ein Brei des Sulfats. In die Suspension läßt

<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 163447.<sup>2)</sup> F. Kačer und F. Scholl, B. 37, 4185 [1904].

man bei  $+10^{\circ}$  eine konzentrierte wäßrige Lösung von 8 g Natriumnitrit (95 %) langsam zufließen (Ende des Tropftrichters in der Flüssigkeit). Die Diazotierung ist beendet, wenn beim Verdünnen einer Probe mit Wasser nicht rote Flocken von Aminoanthrachinon, sondern gelbe des Diazoniumsulfats ausfallen. Man gibt dann in die braune Lösung noch soviel Wasser, bis die Ausscheidung des Diazoniumsulfates eben beginnt. Nach einer halben Stunde haben sich gelbe Krystalle in reichlicher Menge ausgeschieden. Sie werden scharf abgesaugt und in ca. 2 l Wasser gelöst.

Anthrachinonyl-1-diazosulfonsaures Kalium,  
 $C_{14}H_7O_2.N:N.SO_3K$ .

Um bei der Darstellung dieser Verbindung eine teilweise Reduktion zum Hydrazinsalz zu vermeiden, die bei der Vereinigung der sauren Diazoniumsulfatlösung mit derjenigen von Kaliumsulfid infolge Bildung von Bisulfid eintritt, ist erstere zunächst mit Pottasche zu neutralisieren.

Zu der aus 23 g 1-Aminoanthrachinon bereiteten Diazoniumsulfatlösung läßt man so lange konzentrierte Pottaschelösung fließen, bis sich blaues Lackmuspapier nicht mehr rötet. Die neutrale gelbe Lösung wird in eine solche von 22 g Kaliumsulfid, der etwas Pottasche zugegeben ist, langsam eingerührt. Das Diazosulfonat scheidet sich in gelben Kryställchen aus, die abfiltriert und aus heißem Wasser umkrystallisiert werden. Dabei ist Vorsicht geboten, weil es bei längerem Kochen Zersetzung erleidet. Zweckmäßig wird die Temperatur beim Umkrystallisieren nur bis  $80^{\circ}$  gesteigert. Beim langsamen Erkalten scheiden sich rotgelbe, tafelförmige, wasserhaltige Krystalle aus. Sie zerfallen im Exsiccator, schneller bei  $100^{\circ}$ , zu einem gelben Pulver. Ausbeute 29 g, entsprechend 82 % der Theorie. Die Umsetzung ist quantitativ, der Verlust erklärt sich durch die Löslichkeit des Diazosulfonats, das vollständig nur durch Eindampfen zu isolieren ist.

Das Kaliumsalz ist in Alkohol und kaltem Wasser mäßig, in heißem Wasser mit gelber Farbe leicht löslich. Es kuppelt nicht mit Phenolen. Beim Kochen mit Kupfersulfatlösung entwickelt sich kein Stickstoff. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter schwachem Verpuffen. Analysiert wurde das bei  $107^{\circ}$  getrocknete Salz.

0.2524 g Sbst.: 0.4375 g  $CO_2$ , 0.0489 g  $H_2O$ . — 0.2679 g Sbst.: 18.1 ccm N ( $17^{\circ}$ , 758 mm). — 0.1528 g Sbst.: 0.03735 g  $K_2SO_4$ .

$C_{14}H_7O_5N_2SK$ . Ber. C 47.41, H 1.99, N 7.92, K 11.05.

Gef. » 47.28, » 2.17, » 7.78, » 10.98.

Anthrachinonyl-1-hydrazin-disulfonsaures Kalium,  
 $C_{14}H_7O_2.N(SO_3K).NH.SO_3K + 2H_2O$ .

Dieses Salz ist ein Repräsentant der von v. Pechmann<sup>1)</sup> zuerst beobachteten Hydrazodisulfonsäuren. Man bereitet es, ausgehend vom 1-Aminoanthrachinon, vorteilhaft in folgender Weise:

<sup>1)</sup> B. 28, 863 [1895].

Die durch Diazotieren von 23 g 1-Aminoanthrachinon wie vorstehend erhaltene, schwach schwefelsaure Lösung von Anthrachinon-1-diazoniumsulfat läßt man unter kräftigem Rühren unter zeitweisem Zusatz von etwas Pottasche in eine solche von 50 g Kaliumsulfid einfließen. Der sich ausscheidende rotgelbe Niederschlag besteht zum größten Teil aus dem Diazosulfonat. Die ganze Reaktionsmasse wird nun durch Einleiten von Dampf erhitzt. Bei ungefähr 90° geht der Niederschlag in Lösung, und bei weiterer Wärmezufuhr tritt plötzlich eine Vertiefung der Farbe nach dunkelrot ein. Das gebildete Kaliumbisulfid hat nun das Diazosulfonat in das hydrazin-disulfonsaure Kalium verwandelt. In die heiße Lösung werden jetzt 300 g Chlorkalium gegeben. Beim Erkalten scheiden sich glänzende, rote Blättchen ab, die sich durch Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol reinigen lassen. Ausbeute 81 % der Theorie.

Das Salz ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Ammoniakalische Silberlösung reduziert es auch in der Hitze nicht. Exsiccator trocken ist es wasserfrei.

0.1790 g Sbst.: 0.2155 g CO<sub>2</sub>, 0.0413 g H<sub>2</sub>O. — 0.1924 g Sbst.: 9.8 ccm N (22°, 753 mm). — 0.1646 g Sbst.: 0.0563 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>K<sub>2</sub>. Ber. C 32.90, H 2.37, N 5.50, K 15.33.  
Gef. » 32.80, » 2.58, » 5.72, » 15.36.

#### Anthrachinonyl-1-hydrazin, C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>.NH.NH<sub>2</sub>.

Die Reduktion des Diazosulfonats zum anthrachinonyl-1-hydrazin-sulfonsauren Kalium und dessen Spaltung zum Hydrazin vollzieht sich zweckmäßig unter dem Einfluß von salzsaurer Zinnchlorürlösung und von konzentrierter Salzsäure.

Die aus 23 g 1-Aminoanthrachinon erhaltene Menge von Anthrachinon-1-diazosulfonat wird bei 70° in 2 l Wasser gelöst. Bei dieser Temperatur wird unter lebhaftem Rühren die Lösung von 30 g Zinnchlorür in 80 ccm konzentrierter Salzsäure (D. 1.19) zugegeben. Sofort tritt eine blutrote Färbung auf, und nach einiger Zeit scheiden sich rote Flocken von anthrachinonyl-1-hydrazin-sulfonsaurem Salz ab. Die Wärmequelle wird entfernt und das Rühren noch ½ Stunde fortgesetzt. Nun wird die Reaktionsmasse mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure vermischt und erhitzt. Bei 90° beginnt die Abspaltung der Sulfogruppe, die rote Farbe geht in gelb über. Bei Siedehitze ist die Reaktion beendet. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene salzsaure Hydrazin wird abgenutzt und mit Salzsäure und Wasser gewaschen. Das mit Wasser angerührte Chlorhydrat wird nun mit Soda oder Natriumacetat zerlegt. Ausbeute 22 g Rohbase.

Aus Xylol krystallisiert das Hydrazin in dunkelbraunen, bronze-glänzenden, länglichen Blättchen. Schmp. 210° (korr.) unter Zersetzung. Leicht löslich in Pyridin, Xylol, Toluol mit tieferer Farbe, schwer löslich in Alkohol. Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Wärme.

0.2001 g Sbst.: 0.5159 g CO<sub>2</sub>, 0.0787 g H<sub>2</sub>O. — 0.2365 g Sbst.: 24.4 cm N (20°, 746 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 70.54, H 4.23, N 11.79.  
Gef. » 70.31, » 4.40, » 11.53.

Das Chlorhydrat, durch Vermischen gleicher Volumina der heißen Lösung des Hydrazins im 95-proz. Alkohol und konzentrierter Salzsäure in goldgelben Nadeln gewonnen, zersetzt sich vor dem Schmelzen.

0.1755 g Sbst.: 16 ccm N (19°, 748 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. N 10.22. Gef. N 10.31.

Mit Aldehyden und Ketonen entstehen charakteristische, intensiv farbige Hydrazone, bei deren Darstellung man vorteilhaft das Anthrachinonyl-1-hydrazin-disulfonat benutzt, da es mit Salzsäure unter Abspaltung der Sulfogruppen in das Hydrazin übergeht. Die so gewonnenen Hydrazone zeigen hinsichtlich ihrer Eigenfarbe interessante Erscheinungen. Durch den Ersatz der Aminowasserstoffe durch Aldehydreste verliert das Hydrazin seinen Farbcharakter nicht, dieser bleibt in demselben Grade bestehen. Das Benzyliden-anthrachinonyl-1-hydrazon hat die braunrote Eigenfarbe des Hydrazins. In den Benzolkern eingeführte Gruppen aber haben oft erheblichen Einfluß auf die Farbe. So wird diese durch Nitrogruppen in ihrer Intensität geschwächt, doch spielt dabei die Stellung der Substituenten eine Rolle. Das *p*-Nitro-benzyliden-anthrachinonyl-1-hydrazon ist heller farbiger als das *ortho*-, und dieses heller als das *meta*-Derivat. Hingegen bewirken Hydroxyl- und Aminogruppen und deren Substituenten, wie .OCH<sub>3</sub>, .O.CH<sub>2</sub>.O., .N(CH<sub>3</sub>), eine beträchtliche Vertiefung der Farbe. Derartige Verbindungen sind dunkelviolett. Die Einführung von Säureresten für Wasserstoff der Hydrazingruppe hat eine wesentliche Aufhellung der Eigenfarbe zur Folge. Das Acetyl-benzyliden-anthrachinonyl-1-hydrazon ist hellgelb. Die Hydrazone geben rote Küpen.

Es wäre von einem gewissen Interesse gewesen, die in Rede stehenden Hydrazone mit den entsprechenden Azomethinen hinsichtlich der Eigenfarbe zu vergleichen. Leider gelingt es nicht, 1-Aminoanthrachinon mit Aldehyden in Reaktion zu bringen. Es ist dies um so merkwürdiger, als Kaufler<sup>1)</sup> Azomethine aus 2-Aminoanthrachinon in glatter Weise erhalten hat.

In der folgenden Tabelle sind einige Hydrazone nach ihren Farbenreaktionen und Schmelzpunkten zusammengestellt. (Näheres siehe in der Dissertation von Viertel<sup>2)</sup>). Die Darstellung geschah durch

<sup>1)</sup> Ztschr. f. Farbenchemie 2, 471 [1903].

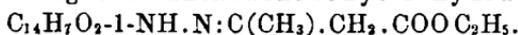
<sup>2)</sup> A. Viertel, Beitrag zur Kenntnis des 1-Aminoanthrachinons. Dissertation, Dresden 1911.

Vereinigung äquimolekularer Mengen von anthrachinonyl-1-hydrazin-disulfonsaurem Kalium und des betreffenden Aldehyds in alkoholischer Lösung unter Zugabe konzentrierter Salzsäure.

Tabelle 1.

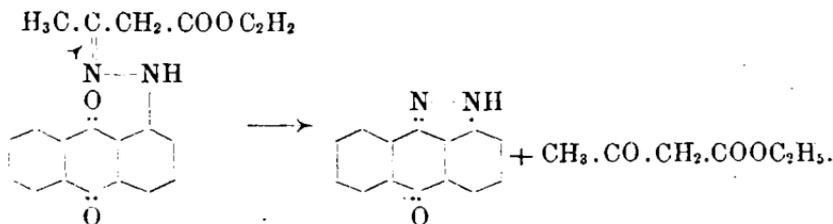
Hydrazone	Körperfarbe	Lösungsfarbe in organ. Solvenzien	Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure (D. 1.84)	Schmelzpunkt
Benzyliden-anthrachinonyl-1-hydrazon, $C_{21}H_{14}O_2N_2$	dunkelbraunrot	rot	tiefrot	214°
Acetylderivat, $C_{23}H_{16}O_3N_2$	hellgelb	gelb	tiefrot	234°
<i>o</i> -Nitro-benzyliden-anthrachinonyl-1-hydrazon, $C_{21}H_{13}O_4N_3$	rotbraun	rot	rot	268—270°
<i>m</i> -Nitro-benzyliden-anthrachinonyl-1-hydrazon, $C_{21}H_{13}O_4N_3$	braunrot	rot	rot	285—287°
<i>p</i> -Nitro-benzyliden-anthrachinonyl-1-hydrazon, $C_{21}H_{13}O_4N_3$	rot	rot	rot	über 300°
Dimethyl- <i>p</i> -aminobenzyliden-anthrachinonyl-1-hydrazon, $C_{23}H_{18}O_2N_3$	dunkelblau	blauviolett	rot	234—235°
<i>o</i> -Oxybenzyliden anthrachinonyl-1-hydrazon, $C_{21}H_{14}O_3N_2$	dunkelviolett	rot	rotviolett	258—260°
<i>p</i> -Oxybenzyliden-anthrachinonyl-1-hydrazon, $C_{21}H_{14}O_3N_2$	dunkelviolett	fuchsinrot	violett	275—276°
<i>p</i> -Methoxybenzyliden-anthrachinonyl-1-hydrazon, $C_{22}H_{16}O_3N_2$	tiefviolett, bronzeglänzend	tiefrot	violett	232°
Piperonyl-anthrachinonyl-1-hydrazon, $C_{20}H_{14}O_4N_2$	tiefviolett	bordeauxrot	braun	253°
Cinnamyliden-anthrachinonyl-1-hydrazon, $C_{23}H_{16}O_2N_2$	braunrot	bläulichrot	violett	201—202°
Acetessigester-anthrachinonyl-1-hydrazon, $C_{20}H_{18}O_4N_2$	rotbraun	rot	rot	169.5°

Acetessigester-anthrachinonyl-1-hydrazon,



Diese Verbindung verdient eine besondere Besprechung, weil sie infolge Wanderns des zur Hydrazingruppe benachbarten Carbonyl-

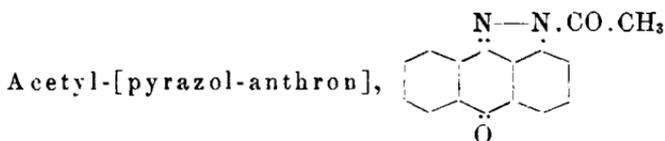
sauerstoffs und Lösen der Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung in ein Pyrazolderivat des Anthrachinons, das Pyrazol-anthron, und nicht in ein Pyrazolonderivat, übergeht:



Wird die heiße Lösung von 10 g anthrachinonyl-1-hydrazin-sulfonsaurem Kalium mit 3 g Acetessigester in 350 ccm 50-proz. Alkohol mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure (D. 1.19) vermischt, so beginnen sich bald rotbraune Nadeln des Hydrazons abzuseiden. Aus Toluol krystallisiert es in rotbraunen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 169.5° (korr.), schwer löslich in Alkohol, leicht in Pyridin, Nitrobenzol, Chloroform, in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe. Bildet eine tiefrote Kuppe. Ausbeute 89 % der Theorie.

0.2247 g Sbst.: 16.3 ccm N (27°, 750 mm).

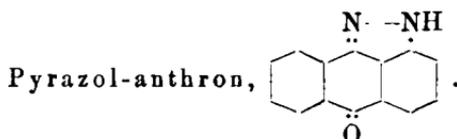
$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ . Ber. N 8.00. Gef. N 7.91.



In die Suspension von 5 g Acetessigester-anthrachinonyl-1-hydrazon in 50 g Essigsäureanhydrid läßt man langsam 25 g konzentrierte Schwefelsäure (D 1.84) tropfen, wobei eine beträchtliche Wärme entwickelt wird. Die Temperatur wird durch Kühlen auf 30° gehalten, höhere Erwärmung ist zu vermeiden. Nach  $\frac{1}{4}$  Stunde wird die Reaktionsflüssigkeit auf gehacktes Eis gegossen. Es fällt ein rosa-farbener Niederschlag aus, der mit Wasser gewaschen und getrocknet wird. Die Reinigung geschieht aus wäßrigem Pyridin (1:1), vorteilhafter aus Alkohol-Toluol (1:1), unter Zusatz von Tierkohle. Eine geringe, aber anhaftende rote Verunreinigung läßt sich durch wiederholtes Umkrystallisieren entfernen, wodurch die Ausbeute an reinem Produkt beeinträchtigt wird. Es liegt das dem Indigo empirisch gleich zusammengesetzte Acetyl-pyrazol-anthron vor, das in farblosen Nadeln vom Schmp. 213° (korr.) krystallisiert. Leicht und farblos löslich in Alkohol, Toluol, Pyridin und Chloroform. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. Die Lösungen fluorescieren nicht.

0.1906 g Sbst.: 0.5106 g  $\text{CO}_2$ , 0.0698 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0764 g Sbst.: 7.3 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{16}H_{10}O_2N_2$ . Ber. C 73.24, H 3.84, N 10.71.  
Gef. » 73.06, » 4.10, » 10.84.



Beim Erwärmen vorstehender Verbindung mit alkoholischer Kalilauge geht Pyrazol-anthron als Kaliumsalz mit rotgelber Farbe in Lösung; auf Ansäuern fallen gelbe Krystalle aus, die aus Nitrobenzol umkrystallisiert werden. Grünlich gelbe Nadeln vom Schmp. 277—278°. Ausbeute 95 % der Theorie.

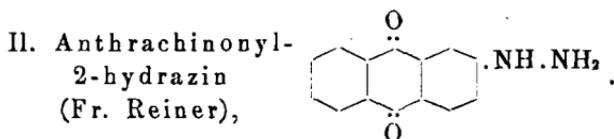
0.1682 g Subst.: 18.8 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{14}H_8ON_2$ . Ber. N 12.75. Gef. N 12.68.

Das Pyrazol löst sich in konzentrierter Salzsäure bereits in der Kälte, in verdünnter erst in der Hitze mit gelber Farbe. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert schwach grün. Von verdünnten Alkalien wird es mit gelbroter Farbe aufgenommen. Die alkoholische gelbe Lösung fluoresciert stark grün.

Pyrazol-anthrone sind von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. im Jahre 1904 durch Kondensation von Anthrachinonyl-1-hydrazinen unter verschiedenen Bedingungen erhalten worden<sup>1)</sup>.

Das in der Patentschrift nicht beschriebene Pyrazol-anthron erhält man auch durch Erhitzen von 5 g Anthrachinonyl-1-hydrazin mit 120 g Anilin und 5 g Anilinchlorhydrat auf 150°. Die anfangs tiefrote Lösung färbt sich bald braungelb. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in verdünnte Salzsäure gegossen. Dabei bleibt ein rotbrauner Niederschlag zurück, der nach dem Erwärmen seiner nitrobenzolitischen Lösung unter Zusatz von Tierkohle gelbgrüne Nadeln vom Schmp. 277—278° liefert. Diese gehen beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in das aus Alkohol-Toluol in farblosen Nadeln krystallisierende Acetyl-[pyrazol-anthron] vom Schmp. 213° über.



Bezüglich der Darstellung von saurem Anthrachinonyl-2-diazoniumsulfat kann man auf das 1-Isomere verwiesen werden. Das 2-Isomere

<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 171 293.



1-Verbindung bereitet, wird als gelbes, aus Blättchen bestehendes Pulver in einer Ausbeute von 84 % der Theorie erhalten. Man krystallisiert das Salz aus 50-proz. Alkohol um. Im Trockenschrank (110°) verliert es Krystallwasser und färbt sich lebhaft rot. Es reduziert ammoniakalische Silberlösung nicht. Mit konzentrierter Salzsäure gekocht, geht es in das kanariengelbe Chlorhydrat des Anthrachinonyl-2-hydrazins über.

0.0757 g Sbst.: 4.3 ccm N (28°, 754 mm).

$C_{14}H_8O_3N_2S_2K_2$ . Ber. N 5.90. Gef. N 6.15.

Beim längeren Kochen in 40-proz. Alkohol verliert das Salz eine Sulfogruppe und bildet

anthrachinonyl-2-hydrazin-monosulfonsaures Kalium,  
 $C_{14}H_7O_2.NH.NH.SO_3K$ ,

welches sich beim Erkalten in feinen, gelben Nadeln ausscheidet.

0.1062 g Sbst.: 7.4 ccm N (26°, 750 mm).

$C_{14}H_9O_3N_2SK$ . Ber. N 7.86. Gef. N 7.58.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Hydrazinsulfonsäure mit karminroter Farbe.

Anthrachinonyl-2-hydrazin,  $C_{14}H_7O_2.NH.NH_2$ .

40 g anthrachinonyl-2-hydrazindisulfonsaures Kalium werden in 200 ccm heißem Wasser gelöst und mit 240 ccm konzentrierter Salzsäure vereinigt. Der entstehende hellrote Niederschlag wird allmählich gelb. Das isolierte salzsaure Hydrazin gibt beim Einrühren in die Lösung von 25 g Natriumacetat in 250 ccm Wasser die rotflockige Base ab, die nach mehrfachem Umlösen aus Pyridin in glänzenden, orangegelben Spießen vom Schmp. 229° krystallisiert. Ausbeute 70 % der Theorie (auf Aminoanthrachinon berechnet).

0.1757 g Sbst.: 0.4564 g  $CO_2$ , 0.0683 g  $H_2O$ . — 0.1412 g Sbst.: 14.6 ccm N (17°, 758 mm).

$C_{14}H_{10}O_2N_2$ . Ber. C 70.56, H 4.23, N 11.76.

Gef. » 70.84, » 4.32, » 11.91.

Das Anthrachinonyl-2-hydrazin ist in Methyl-, Äthylalkohol, Chloroform und Essigäther schwer löslich, leichter in Toluol, worin es, im Gegensatz zu der roten in anderen Lösungsmitteln, eine hellgelbe Lösungsfarbe zeigt, leicht löslich in Pyridin. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit leuchtend roter Farbe. Erhitzt man es mit Natronlauge und Alkohol, so bildet sich unter vorübergehender schmutziger Färbung und stürmischer Stickstoffentwicklung Anthrachinon.

Das Chlorhydrat, aus reinem Hydrazin durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure gewonnen, bildet hellgelbe Spieße, die unter Zersetzung bei 238—239° schmelzen.

Tabelle 2.

Hydrazone	Körperfarbe	Lösungsfarbe in organ. Solvenzien	Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure (D. 1.84)	Schmelzpunkt
Benzyliden-anthrachinonyl-2-hydrazon, $C_{21}H_{14}O_2N_2$	dunkelrot	orange	fuchsinrot	286°
<i>p</i> -Nitrobenzyliden-anthrachinonyl-2-hydrazon, $C_{21}H_{13}O_4N_3$	gelbrot	orange-gelb	gelblichrot	über 330°
Dimethyl <i>p</i> -aminobenzyliden-anthrachinonyl-2-hydrazon, $C_{23}H_{19}O_2N_3$	dunkelviolet	bordeauxrot, Toluol orangegelb	karminrot	ca. 280°
<i>o</i> -Oxybenzyliden-anthrachinonyl-2-hydrazon, $C_{21}H_{14}O_3N_2$	dunkelrot	gelb	rotviolett	334°
<i>p</i> -Oxybenzyliden-anthrachinonyl-2-hydrazon, $C_{21}H_{14}O_3N_2$	dunkelviolet	gelbrot	rotviolett	über 295°
<i>p</i> -Methoxybenzyliden-anthrachinonyl-2-hydrazon, $C_{22}H_{16}O_3N_2$	rotviolett	bräunlich gelb	rotviolett	280—284°
Piperonyl-anthrachinonyl-2-hydrazon, $C_{22}H_{14}O_4N_2$	braunrot	orange-gelb	rotviolett	ca. 290°
2,3-Dioxybenzyliden-anthrachinonyl-2-hydrazon, $C_{21}H_{14}O_4N_2$	tiefblau	orange-rot	violettrot	ca. 310°
<i>p</i> -Oxy- <i>m</i> -methoxybenzyliden-anthrachinonyl-2-hydrazon, $C_{22}H_{16}O_4N_2$	gelbrot	ponceaurot	rotviolett	307—308°
Cinnamyliden-anthrachinonyl-2-hydrazon, $C_{23}H_{16}O_2N_2$	rotbraun	gelb-orange	violett	259°
Aceton-anthrachinonyl-2-hydrazon, $C_{17}H_{14}O_2N_2$	ponceaurot	gelb	ponceaurot	228°
Benzophenon-anthrachinonyl-2-hydrazon, $C_{27}H_{18}O_2N_2$	braunrot	orange-gelb	blauviolett	227°
Dibenzyliden-anthrachinonyl-2-hydrazon, $C_{31}H_{22}O_2N_2$	rotorange	gelb-orange	grünblau	273°
Acetessigester-anthrachinonyl-2-hydrazon, $C_{20}H_{18}O_4N_2$	gelb-orange	gelb	ponceaurot	178°

0.1699 g Sbst.: 0.0869 g Ag Cl.

$C_{14}H_{11}O_2N_2Cl$ . Ber. Cl 12.92. Gef. Cl 12.64.

Ist schon das Anthrachinonyl-2-hydrazin (orangegeleb) von entschieden hellerer Farbe als das 1-Isomere (dunkelbraunrot), so gilt das Gleiche im allgemeinen auch für die Kondensationsprodukte mit Aldehyden und Ketonen. Letztere zeigen durchgehend eine intensivere Eigenfarbe als das 2-Hydrazin. Verglichen mit den entsprechenden Azomethinen aus 2-Aminoanthrachinon sind sie wesentlich intensiver farbig.

Die vorstehende Tabelle (S. 2242) gibt eine Übersicht über einige dieser Hydrazone nach ihren Farbenreaktionen und Schmelzpunkten. Man erhält sie leicht in üblicher Weise aus dem Hydrazin und dem Aldehyd (oder Keton) in alkoholischer oder Pyridin-Lösung. Näheres siehe in der Dissertation von Reiner<sup>1)</sup>.

Wie schon früher erwähnt wurde, gelingt die Umwandlung des Acetessigester-1-anthrachinonyl-1-hydrazins in ein Pyrazolon nicht. Statt dessen entsteht ein Pyrazol. Das 2-Isomere jedoch läßt die Bildung eines Pyrazolons zu.

Acetessigester-anthrachinonyl-2-hydrazon,

$C_{14}H_7O_2-2-NH.N : C(CH_2).CH_2.COOC_2H_5$ .

10 g Anthrachinonyl-2-hydrazin werden, in 100 ccm Amylalkohol suspendiert, mit 5.5 g Acetessigester am Rückflußkühler erhitzt. Das Hydrazin geht allmählich in Lösung, die orangefarbene Lösungsfarbe wird tiefrot. Das aus Alkohol umkrystallisierte Hydrazon bildet orangefarbene, büschelförmig vereinigte Nadeln vom Schmp. 178°, leicht löslich in Aceton und Chloroform, minder leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig und Benzol; schwer löslich in Äther. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit ponceauroter Farbe.

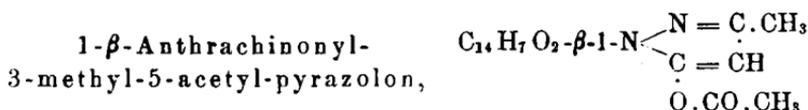
0.2004 g Sbst.: 0.5027 g  $CO_2$ , 0.0970 g  $H_2O$ . — 0.1072 g Sbst.: 7.9 ccm N (26°, 754 mm).

$C_{20}H_{18}O_4N_2$ . Ber. C 68.54, H 5.18, N 7.99.

Gef. » 68.42, » 5.37, » 8.11.

Die Pyrazolon-Kondensation gelingt weder durch Erhitzen für sich noch mit Schwefelsäure, wohl aber mit Essigsäureanhydrid. Dabei entsteht ein Acetylderivat.

<sup>1)</sup> Fr. Reiner, Beitrag zur Kenntnis des 2-Aminoanthrachinons. Dissertation, Dresden 1912.



Wird 1 Tl. des Hydrazons mit 10 Tln. Essigsäureanhydrid während  $\frac{1}{4}$  Stunde gekocht, so hellt sich die braunrote Lösung merklich auf. Die beim Erkalten breiförmig sich abscheidenden, gelbbraunen Kristalle werden aus einem Gemisch von Eisessig und Alkohol unter Zusatz von Tierkohle mehrfach umgelöst und bilden Konglomerate von gelben Nadelchen, die sich bei  $225^\circ$  bräunen und bei  $237^\circ$  schmelzen.

0.1211 g Sbst.: 0.3093 g  $CO_2$ , 0.0493 g  $H_2O$ . — 0.1154 g Sbst.: 8.6 ccm N ( $25^\circ$ , 750 mm).

$C_{20}H_{14}O_4N_2$ . Ber. C 69.35, H 4.04, N 8.09.  
Gef. » 69.66, » 4.52, » 8.16.

Die Verbindung ist in Aceton und Alkohol schwer, in Eisessig, Pyridin und Nitrobenzol leicht löslich. In warmer Natronlauge und Sodalösung löst sie sich leicht. Diese Erscheinung ist überraschend, steht aber nicht vereinzelt da. Fr. Stolz<sup>1)</sup>, der für die Acyl-phenyl-methyl-pyrazolone gleichfalls die Auffassung vertritt, daß sie Sauerstoffester, also 5-Derivate des Pyrazolons sind, erwähnt, daß das beim Acetylieren von Phenyl-methyl-pyrazolon entstehende Acetylprodukt in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien leicht löslich ist.

### 278. Richard Möhlau:

#### Über eine neue Synthese der Anthrachinonyl-hydrazine.

(Mitarbeitet von A. Viertel und A. Redlich.)

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 6. Juli 1912.)

Anthrachinonyl-hydrazine verschiedenster Art sind nach der E. Fischerschen Methode aus Amino-anthrachinonen in jeder beliebigen Menge erhältlich<sup>2)</sup>. Die Leichtigkeit, mit der  $\alpha$ -Halogenderivate des Anthrachinons das  $\alpha$ -Halogen gegen aromatische und aliphatische Amine austauschen im Gegensatz zu der wesentlich geringeren Reaktionsfähigkeit der  $\beta$ -Halogen-Isomeren, ließ erwarten, daß, entsprechend dem Schema  $R \cdot Cl + H_2N \cdot NH_2 \rightarrow R \cdot NH \cdot NH_2 + HCl$ ,  $\alpha$ -Chlor-

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 55, 145 [1897].

<sup>2)</sup> D. R.-P. Nr. 163447 der Elberfelder Farbenfabriken.