

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° bräunen und bei 237° schmelzen.

0.1211 g Subst.: 0.3093 g CO_2 , 0.0493 g H_2O . — 0.1154 g Subst.: 8.6 ccm N (25° , 750 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$. 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. Stolz¹⁾, 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.

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

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

(Eingegangen am 6. Juli 1912.)

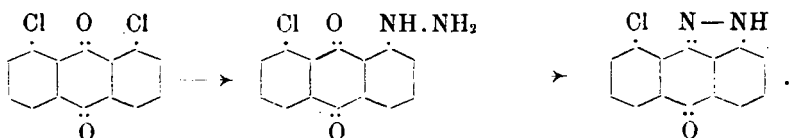
Anthrachinonyl-hydrazine verschiedenster Art sind nach der E. Fischerschen Methode aus Amino-anthrachinonen in jeder beliebigen Menge erhältlich²⁾. Die Leichtigkeit, mit der α -Halogenderivate des Anthrachinons das α -Halogen gegen aromatische und aliphatische Amine austauschen im Gegensatz zu der wesentlich geringeren Reaktionsfähigkeit der β -Halogen-Isomeren, ließ erwarten, daß, entsprechend dem Schema $\text{R} \cdot \text{Cl} + \text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH}_2 \rightarrow \text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 + \text{HCl}$, α -Chlor-

¹⁾ J. pr. [2] 55, 145 [1897].

²⁾ D. R.-P. Nr. 163447 der Elberfelder Farbenfabriken.

anthrachinone mit Hydrazin die entsprechenden α -Anthrachinonyl-hydrazine in befriedigender Ausbeute liefern würden. Dies ist auch tatsächlich der Fall.

1-Chlor-, 1.5-Dichlor- und 1.8-Dichlor-anthrachinon reagieren namentlich in Pyridinlösung mit Hydrazin leicht bei gewöhnlichem Druck, und zwar erhält man aus 1-Chloranthrachinon das Anthrachinonyl-1-hydrazin, aus 1.5-Dichlor-anthrachinon das 5-Chlor-anthrachinonyl-1-hydrazin, aus 1.8-Dichlor-anthrachinon über das 8-Chlor-anthrachinonyl-1-hydrazin das 8-Chlor-pyrazol-anthron:



Bei höherer Temperatur und höherem Druck verwandelt sich das 5-Chlor-anthrachinonyl-1-hydrazin in das Anthrachinonylen-1.5-dihydrazin, in das unter denselben Umständen auch das 1.5-Dichlor-anthrachinon übergeht. Der Ersatz des Halogens im 8-Chlor-pyrazol-anthron durch den Hydrazinrest ist uns nicht gelungen.

Erheblich schwieriger und minder glatt reagieren β -Chlor-anthrachinone, doch werden auch hier die entsprechenden Hydrazine bei höherer Temperatur und gesteigertem Druck gebildet. Aus 2-Chlor-anthrachinon und 2.6-Dichlor-anthrachinon erhielten wir das Anthrachinonyl-2-hydrazin und das Anthrachinonylen-2.6-dihydrazin. Die Untersuchung der Einwirkung anderer (aliphatischer und aromatischer) Hydrazine auf Halogenanthrachinone und ähnlich reaktionsfähige Halogenverbindungen ist in die Wege geleitet²⁾.

Experimenteller Teil.

Anthrachinonyl-1-hydrazin.

Die Lösung von 5 g 1-Chlor-anthrachinon (Schmp. 162°) in 50 ccm Pyridin wurde mit 1 g Hydrazinhydrat (Raschig) $\frac{1}{2}$ Stunde zum Sieden erhitzt. Die anfangs rotgelbe Lösung färbte sich allmählich tief rot. Beim Erkalten fielen 0.6 g dunkelbraune Krystalle vom Schmp. 191° aus. Das Filtrat lieferte beim Ausspritzen mit Wasser rotbraune Flocken, Schmp. 180°. Die vereinigten Produkte ergaben aus Xylol dunkelbraune Blättchen, Schmp. 208.5° (korr.). Ausbeute 76% der Theorie. Sonstige Eigenschaften identisch mit denen des Anthrachinonyl-1-hydrazins.

¹⁾ Die Halogenanthrachinone wurden uns in großer Reinheit von den Elberfelder Farbenfabriken zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unsern Dank bekunden.

0.2365 g Subst.: 24.7 ccm N (20°, 747 mm).

$C_{14}H_{10}O_2N_2$. Ber. N 11.79. Gef. N 11.68.

Anthrachinonyl-2-hydrazin.

Bei gewöhnlichem Druck und der Temperatur des siedenden Pyridins reagieren 2 Chloranthrachinon und Hydrazin nicht aufeinander.

6 g 2-Chloranthrachinon (Schmp. 204°) und 3 g Hydrazinhydrat wurden in 100 ccm Pyridin daher 8 Stunden lang auf 170° erhitzt. Das Druckrohr zeigte nach dem Erkalten in braunroter Lösung eine geringe krystallinische Ausscheidung.

Der nach dem Ausspritzen mit Wasser abgeschiedene braunrote Niederschlag wurde zur Entfernung des Chloranthrachinons mit Essigäther und Chloroform ausgekocht. Rohhydrazin 1.1 g oder 20% der theoretischen Ausbeute. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Pyridin resultierten glänzende, orangegelbe, spießige Nadeln vom Schmp. 228—229°.

5-Chlor-anthrachinonyl-1-hydrazin.

11 g 1.5-Dichlor-anthrachinon (Schmp. 232°) wurden mit 6 g Hydrazinhydrat in 190 ccm Pyridin 1 Stunde lang gekocht. Die sich sofort schmutzig rot färbende Lösung nahm eine tief rote Farbe an. Das sich beim Erkalten fast vollständig ausscheidende Produkt, dunkelbraune Blättchen, wurde wiederholt mit Benzol ausgekocht. Ausbeute an Chlor-anthrachinonyl-hydrazin 80% der Theorie. Krystallisiert aus Xylol in dunkelbraunen Nadeln vom Schmp. 227°, leicht löslich in Pyridin und Nitrobenzol, schwer löslich in Alkohol. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit schmutzig roter Farbe. Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Hitze kräftig.

0.1663 g Subst.: 15.0 ccm N (17°, 748 mm). — 0.1072 g Subst.: 0.0551 g AgCl.

$C_{14}H_9O_2N_2Cl$. Ber. N 10.28, Cl 13.09.

Gef. » 10.25, » 12.71.

Die alkoholische Lösung läßt auf Zugabe konzentrierter Salzsäure gelbe Nadeln eines in angesäuertem Wasser löslichen, durch Wasser dissozzierenden Chlorhydrats fallen.

Durch Erhitzen des 5-Chlor-anthrachinonyl-1-hydrazins in pyridinischer Lösung mit Hydrazinhydrat im Druckrohr auf 145° entsteht

Anthrachinonylen-1.5-dihydrazin,

das einfacher in derselben Weise aus 1.5-Dichlor-anthrachinon gewonnen wird.

6 g 1.5-Dichlor-anthrachinon wurden mit 6 g Hydrazinhydrat und 100 ccm Pyridin im Druckrohr 8 Stunden lang auf 145° erhitzt. Das schmutzig braune, krystallinische Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung von Chlor-anthrachinonyl-hydrazin mit Xylol ausgekocht. Ausbeute 60.4% der Theorie.

Aus Pyridin krystallisiert das Dihydrazin in grünlich-glänzenden, rotbraunen Nadeln vom Schmp. 258°, löst sich darin schwer mit blau-

roter Farbe, leichter in Nitrobenzol mit gelbroter Farbe. Es reduziert in Pyridinlösung in der Hitze ammoniakalische Silberlösung.

0.1860 g Sbst.: 34.2 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{11}H_{12}O_2N_4$. Ber. N 20.82. Gef. N 20.83.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entstehen hellrote Krystalle einer Acetylverbindung. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Dihydrazin mit stumpfer, rotbrauner, auf Zusatz von Borsäure blau werdender Farbe.

Beim Erhitzen der schwefelsauren Lösung erhält sie blaue Fluorescenz, zugleich wird die Lösungsfarbe hellgelb. Das durch doppelte Ringschließung entstandene Dipyrazol-anthron bildet, aus der verdünnten sauren Lösung mit Natriumacetat oder -carbonat abgeschieden, einen hellgelbbraunen, nach einiger Zeit krystallinisch werdenden Niederschlag. In alkoholischer Lösung zeigt es violette Fluorescenz, auf Zugabe alkoholischer Natronlauge wird die Lösung gelb und zeigt grüne Fluorescenz, die beim Verdünnen mit Wasser infolge Dissoziation des entstandenen Alkalisalzes in eine blaue übergeht. Durch diese Reaktion erweist sich dieses Anthrachinonyl-dihydrazin als identisch mit dem nach D. R. P. Nr. 163447 aus 1.5-Diamino-anthrachinon über die Anthrachinonyl-1.6-dihydrazin-disulfonsäure gewonnenen, von dem im D. R. P. Nr. 171293 gezeigt ist, daß es durch verdünnte Salzsäure bei 140° in ein Dipyrazol-anthron mit den Eigenschaften des soeben beschriebenen überführbar ist.

8-Chlor-[pyrazol-anthron].

Die heiße Lösung von $\frac{1}{100}$ Mol. 1.8-Dichlor-anthrachinon (Schmp. 195°) in 150 ccm Pyridin wurde, mit überschüssigem Hydrazinhydrat versetzt, 1 Stunde lang zum Sieden erhitzt. Die sich zunächst vertiefende Farbe der Lösung (Bildung von 8-Chlor-anthrachinonyl-1-hydrazin) hellte allmählich auf, gleichzeitig schieden sich zahlreiche gelbe Krystalle ab. Nach Auskochen des Produkts mit Benzol betrug die Ausbeute an Chlor-pyrazolanthron 75 % der theoretischen.

Aus Xylol krystallisiert es in gelben Nadeln, die über 360° schmelzen.

0.2137 g Sbst.: 20.9 ccm N (20°, 752 mm). — 0.2447 g Sbst.: 0.1366 g AgCl.

$C_{14}H_7N_2Cl$ Ber. N 11.00, Cl 13.93.

Gef. » 11.02, » 13.82.

In Pyridin und Nitrobenzol löst es sich ziemlich leicht, in Xylol schwer, noch schwerer in Alkohol. Letztere Lösung zeigt grüne Fluorescenz. In konzentrierter Salzsäure löst es sich mit gelber, in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbroter Farbe. Auch die Lösungen in alkoholischen und wäßrigen Alkalien sind gelbrot.

Anthrachinonylen-2.6-dihydrazin.

5 g 2.6-Dichlor-anthrachinon (Schmp. 280—282°) wurden mit 6 g Hydrazinhydrat und 130 ccm Pyridin im Druckrohr 8 Stunden lang auf 170° erhitzt. Die abgeschiedenen, braunroten Nadeln wurden erst mit Xylol, dann mit Pyridin ausgekocht und waren nun chlorfrei. Ausbeute 5 % der Theorie. Schmp. über 360°.

0.1511 g Sbst.: 27.6 ccm N (17°, 744 mm).

$C_{14}H_{12}O_2N_4$. Ber. N 20.82. Gef. N 20.65.

Es ist in den üblichen organischen Solvenzien schwer löslich. Pyridin löst in der Hitze wenig mit gelber Farbe. In dieser Lösung reduziert es ammoniakalische Silberlösung. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelboranger Farbe, die auf Zusatz von Borsäure sich nicht ändert.

279. H. Stoltzenberg: Ein neues Verfahren zur Gewinnung von Betainhydrochlorid aus Melasseschlempe. — Trennung von Glykokoll, Betain und Glutaminsäure. — Nichtvorkommen von Betain unter den Spaltprodukten einiger Eiweißkörper.

(Eingegangen am 3. Juli 1912.)

Betain ist ein wesentlicher Bestandteil des Zuckerrübensaftes und sammelt sich in den Mutterlaugen der Zuckerrübenfabrikation, den Melassen und Schlempen, an. Als Ausgangsmaterial zu seiner Darstellung dienen die fast völlig saccharosefreien Abläufe der Entzuckerungsanstalten oder Melassebrennereien. Diese Schlempen bestehen aus Alkalisalzen, Kohlehydraten, leicht löslichen Nichtzuckerstoffen, deren Natur zum Teil noch nicht erforscht ist, Glutaminsäure und Betain. Das neue Verfahren beruht auf dem Verhalten dieser Bestandteile gegen Chlorwasserstoff und Alkohol. Wird in eine Schlempe geeigneter Konzentration Chlorwasserstoff geleitet, so werden die Alkalisalze in Chloride verwandelt und schließlich gefällt. Glutaminsäure bildet das schwer lösliche Hydrochlorid und fällt ebenfalls aus. Die Kohlehydrate werden in Huminsubstanzen verwandelt und scheiden sich auch aus. Gelöst bleiben die leicht löslichen Nichtzuckerstoffe und Betain-hydrochlorid. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat zum dicken Sirup eingedampft. Dann wird Alkohol zugesetzt, um das in Alkohol schwer lösliche Betainhydrochlorid auszufällen.

Über die für die Trennung wichtigen Löslichkeitsverhältnisse von Kaliumchlorid, Glutaminsäure-hydrochlorid und Betain-