

Benzal-pinakolin und *p*-Tolyl-hydrazin.

Der Versuch verlief ähnlich wie der vorhergehende, nur war das Reaktionsprodukt anfangs ölig. Farblose Prismen aus Alkohol. Schmp. 116° bis 117°. Löslichkeit ähnlich wie die des Isomeren. Knorr'sche Reaktion: blauviolett.

0.1010 g Sbst.: 8.85 ccm N (21°, 746 mm). — $C_{20}H_{24}N_2$. Ber. N 9.6. Gef. N 9.7.

Die Pyrazolin-Natur dieses und des vorhergehenden Körpers ergibt sich auch daraus, daß beide durch Kochen mit Eisessig nicht verändert werden.

Benzal-acetophenon und *p*-Nitrophenyl-hydrazin.

Eine Reihe von Versuchen, bei denen man das Keton und das salzsaure Hydrazin unter verschiedenen Bedingungen aufeinander einwirken ließ, lieferte Produkte, die ihren Eigenschaften nach Gemische von Hydrazon und Pyrazolin darstellten. Die Anwesenheit eines *p*-Nitrophenyl-hydrazons ergab sich aus der (in Alkohol) roten oder (in Aceton) blauen Färbung durch Alkali. Seine Abtrennung vom Pyrazolin gelang nicht. Dagegen erhielt man das 3.5-Diphenyl-1-*[p*-nitro-phenyl]-pyrazolin in reinem Zustand, als man die alkoholische Lösung von Benzal-acetophenon und *p*-Nitrophenyl-hydrazin-Chlorhydrat unter Zusatz von etwas konz. Salzsäure einige Stunden kochte und das ausgeschiedene, bräunlichgelbe Produkt mehrfach aus Alkohol umkristallisierte. Gelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 177—177.5°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, mäßig in Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Äther.

0.0721 g Sbst.: 7.8 ccm N (14°, 747 mm). — $C_{21}H_{17}O_2N_3$. Ber. N 12.2. Gef. N 12.4.

Marburg, Chemisches Institut.

363. Munenari Tanaka: Über 9.10-Anthrachinon-2.3- und -1.2-chinondiazid und ihre Derivate.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 21. Juli 1925.)

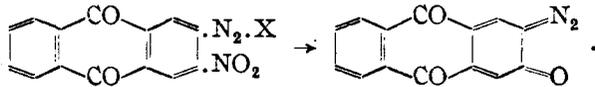
Die Chinondiazide, deren Konstitution von E. Wolff¹⁾ bewiesen worden ist, entstehen bekanntlich besonders leicht aus Diazoniumsalzen, die mehrere negative Substituenten tragen²⁾. Auf einem solchen Wege habe ich bei Versuchen zur Synthese von Hystazarin aus 2-Amino-anthrachinon interessante Chinondiazide der Anthrachinon-Reihe bekommen. Zu diesem Zwecke habe ich zuerst aus 2-Amino-anthrachinon nach der Vorschrift von Schaarschmidt³⁾ 3-Nitro-2-amino-anthrachinon dargestellt und dieses diazotiert. Beim Erhitzen des Diazoniumsulfats in konz. Schwefelsäure entwickelt sich bei 120—130° Stickstoff, und es entsteht eine braunschwarze Masse. Ich erhielt aber weder ein Chinondiazid, noch 3-Nitro-2-oxy-anthrachinon, während ich unter denselben Bedingungen aus diazotiertem 2-Amino-anthrachinon glatt 2-Oxy-

¹⁾ Wolff, A. **312**, 126 [1900]; vergl. auch Morgan, Soc. **107**, 645 [1915], **111**, 497 [1917]; sowie Hantzsch, B. **45**, 3023 [1912].

²⁾ siehe Hantzsch und Reddelien, Die Diazoverbindungen [1923], S. 61.

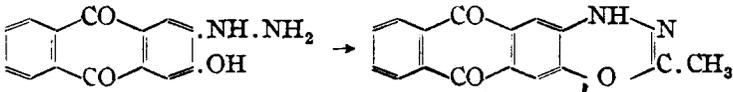
³⁾ Schaarschmidt, A. **407**, 184 [1915].

anthrachinon erhielt⁴⁾. Als ich aber festes 3-Nitro-anthrachinon 2-diazoniumsalz unter besonderen Vorsichtsmaßregeln mit Essigsäure-anhydrid⁵⁾ erwärmte, erhielt ich prachtvolle rote, metallisch schimmernde Krystalle, die sich als das Anthrachinon-2.3-chinondiazid erwiesen.



Die Bedeutung dieser Verbindung gegenüber den bekannten Chinondiaziden der Anthrachinon-Reihe⁶⁾ liegt darin, daß sie der erste Abkömmling des unbekanntenen, dem Hystazarin entsprechenden 2.3.9.10-Anthradi-chinons ist.

Beim Reduzieren dieses Chinondiazids mit Hydrosulfit in verd. Natronlauge bekommt man [2-Oxy-anthrachinonyl-3]-hydrazin. Diesen Körper kann man außerordentlich leicht mit Essigsäure-anhydrid kondensieren, wobei vielleicht ein Oximidazinkörper entsteht:



Beschreibung der Versuche.

3-Nitro-anthrachinon-2-diazoniumsalz.

3-Nitro-2-amino-anthrachinon erhielt ich nach der Methode von Schaarschmidt und reinigte es durch Umkrystallisieren aus Pyridin, bis es den Schmp. 316° zeigte⁷⁾. 3 g davon werden unter gelindem Erwärmen in 30 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, 15 ccm Wasser hinzugefügt und in die entstandene Suspension des Sulfates unter Eiskühlung salpetrige Säure bis zur Sättigung geleitet. Nach 3-stdg. Stehenlassen wird die Flüssigkeit in ein Gemisch von Eis und etwas Äther eingegossen, wobei das Diazoniumsalz in schönen gelben Nadeln ausfällt. Man filtriert ab, wäscht mit wenig Aceton nach und trocknet vollständig. Es verpufft bei 133°. Gegen Licht ist der Körper empfindlich, wird rot und schließlich braunrot. Theoretische Ausbeute.

9.10-Anthrachinon-2.3-chinondiazid.

Anthrachinon-2.3-chinondiazid kann man nicht in großen Mengen auf einmal herstellen, da es nicht länger als $\frac{1}{2}$ Min. auf 95° erhitzt werden darf. Man gibt in 6 Erlenmeyer-Kolben je 0.5 g feingepulvertes Diazoniumsalz in 25 ccm Essigsäure-anhydrid und rührt gut um. Dann stellt man einen Erlenmeyer-Kolben in ein Ölbad von 120°. Hat die Temperatur 95° erreicht, so färbt sich die Flüssigkeit bald rot. Man nimmt den Kolben rasch heraus und läßt erkalten, wobei schöne, metallisch glänzende Krystalle ausfallen, die im auffallenden Lichte funkeln. Die übrigen 5 Erlenmeyer-Kolben werden ebenso behandelt. Nach einigen Stunden Stehenlassen saugt man scharf ab, wäscht mit Aceton und trocknet. Die Ausbeute beträgt $\frac{1}{3}$ des Ausgangsmaterials.

⁴⁾ vergl. Ullmann, B. 53, 828 [1920].

⁵⁾ Essigsäure-anhydrid ist schon von Klemenc für die Darstellung von Chinondiaziden aus diazotierten Aminophenol-äthern verwendet worden, B. 47, 1407 [1918].

⁶⁾ Scholl, Tritsch, M. 32, 1051 [1911].

⁷⁾ Ullmann, B. 46, 1806 [1913]; Scholl, B. 37, 4434 [1904].

2.060 mg Sbst.: 4.720 mg CO₂, 0.612 mg H₂O. — 3.018 mg Sbst.: 0.2283 ccm N (24°, 748 mm).

C₁₄H₆O₃N₂ + $\frac{3}{4}$ C₄H₆O₃. Ber. C 62.6, H 3.23, N 8.59. Gef. C 62.5, H 3.30, N 8.56.

Das Chinondiazid krystallisiert also mit $\frac{3}{4}$ Mol. Essigsäure-anhydrid⁸⁾, welches bei 150—170° vollständig verschwindet, gleichzeitig wird auch der Stickstoff-Gehalt etwas verringert. Das Chinondiazid ist wenig beständig. Die Lösungen sind fast alle rot. In Eisessig, Aceton und Alkohol ist es schwer löslich, in warmem Nitrobenzol leicht, in kaltem Pyridin löst es sich violett. An der Luft ist es ganz beständig. Bei 160° färbt es sich braun und zersetzt sich unter Aufschäumen bei 227°, aber nicht explosiv. Mit Phenyl-hydrazin tritt, wie beim Benzochinon, schon bei gewöhnlicher Temperatur Gasentwicklung ein. Mit R-Salz kuppelt es sehr langsam unter Blaufärbung. In konz. Schwefelsäure wird es unter Blaufärbung glatt aufgelöst. Beim Verdünnen scheidet sich der Körper wieder ab. Gegen Alkali ist er empfindlich.

[2-Oxy-anthrachinonyl-3]-hydrazin.

Suspendiert man das Chinondiazid in verd. Natronlauge, setzt überschüssiges Hydrosulfit hinzu und schüttelt tüchtig, dann entsteht zuerst eine fuchsinrote Lösung. Zum Schluß erwärmt man, um alles in Lösung zu bringen, gegen 60°. Man läßt die nötigenfalls noch filtrierte Lösung erkalten. Dabei fallen braunrote Nadeln aus. Es wird angesäuert, von neuem filtriert und der Filter-Rückstand aus Aceton umkrystallisiert. Das Oxy-hydrazin zersetzt sich bei 330—340°. Es löst sich leicht in Aceton und Eisessig.

3.022 mg Sbst.: 0.3058 ccm N (23°, 756 mm). — C₁₄H₁₀O₃N₂. Ber. N 11.02. Gef. N 11.35.

Wird das [2-Oxy-anthrachinonyl-3]-hydrazin mit viel Essigsäure-anhydrid einige Zeit zum Sieden erhitzt, bis die braune Lösung fast farblos geworden ist, so scheidet sich ein Teil des Reaktionsproduktes schon in der Hitze in Krystallen aus. Man filtriert ab und läßt erkalten, worauf es in fast farblosen Nadeln ausfällt, in welchen vielleicht der eingangs erwähnte Oximidazin-Körper vorliegt. Schmp. 314°. Die nähere Untersuchung steht noch aus. 1.666 mg Sbst.: 0.1382 ccm N (19°, 748 mm). — C₁₆H₁₀O₃N₂. Ber. N 10.05. Gef. N 9.65.

9.10-Anthrachinon-1.2-chinondiazid.

1-Nitro-2-amino-anthrachinon entsteht nach der Vorschrift von Schaarschmidt⁹⁾ in gelben Nadeln; Schmp. 310° nach Ullmann¹⁰⁾. Der 1-Nitro-2-amino-Körper wird genau so diazotiert wie oben sein Isomeres. Dann entsteht 1-Nitro-anthrachinon-2-diazoniumsalz. Gelbe Nadeln. Wird dieses wie oben das Isomere gleichfalls mit Essigsäure-anhydrid behandelt, dann entstehen schöne rote Krystalle von Anthrachinon-1.2-chinondiazid. Die Eigenschaften des Körpers sind denen seines Isomeren sehr ähnlich.

2.039 mg Sbst.: 0.1480 ccm N (19°, 747 mm).

C₁₄H₆O₃N₂ + $\frac{3}{4}$ C₄H₆O₃. Ber. N 8.59. Gef. N 8.34.

⁸⁾ Über Essigsäureanhydrid-Molekülverbindungen siehe bei Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen [1922], S. 82.

⁹⁾ A. 407, 185 [1915].

¹⁰⁾ Ullmann, B. 46, 1806 [1913]. Der von Terres, B. 46, 1641 [1913], angegebene Schmelzpunkt ist zu niedrig und kommt einem unreinen Präparat zu.