

wasserstoff entstand, der leicht als das sogenannte β - β -Dinaphtyl charakterisirt werden konnte. Er ist in Alkohol wie in Aether schwer löslich, krystallisirt daraus in hübschen, schwach perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 187⁰ schmelzen.

	Gefunden	Ber. für
		$\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \\ \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{array}$
C	94.27	94.49 pCt.
H	5.77	5.51 »

Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass das aus α -Naphtochinon und Jodwasserstoffsäure bei längerer Einwirkung entstehende schwer lösliche Reductionsproduct in der That das gesuchte α -Dinaphtyldihydrochinon ist.

Berlin, Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

644. Th. Zincke und H. Bindewald: Ueber Phenylhydrazinderivate des α - und β -Naphtochinons. Identität des α -Derivats mit dem Azoderivat des α -Naphtols.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 30. December.)

Wie der Eine von uns früher mitgetheilt hat, entstehen bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf α - und β -Naphtochinon gut charakterisirte Verbindungen und wurde die aus dem β -Naphtochinon dargestellte bereits kurz beschrieben.

Beide Verbindungen haben wir jetzt genauer untersucht; sie verdienen ein besonderes Interesse, weil sie in sehr nahen Beziehungen zu den Azoderivaten des α - und β -Naphtols stehen. Das Hydrazid des α -Naphtochinons hat sich als identisch mit dem Benzolazo- α -naphtol herausgestellt, es muss als Azoverbindung aufgefasst werden, während das Hydrazid des β -Naphtochinons ein wirkliches Hydrazinderivat zu sein scheint. Mit dem Benzolazo- β -naphtol ist es nicht identisch, gleicht demselben aber sehr. Wahrscheinlich ist die Isomerie beider nur eine Ortsisomerie und das Benzolazo- β -naphtol ist als Hydrazinverbindung anzusehen.

α -Naphtochinonhydrazid.

α -Naphtochinon wird in etwa der 10—15fachen Menge Eisessig suspendirt und dann etwas mehr als die berechnete Menge von reinem salzsaurem Phenylhydrazin, gelöst in der 15fachen Menge kalten

Wassers, zugesetzt. Die Abscheidung des Hydrazids beginnt bald, man lässt aber zweckmässig 24 Stunden stehen, ehe man abfiltrirt. Zur Reinigung muss das Produkt wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden, oder noch besser, man löst das Rohprodukt in heissem Barytwasser¹⁾, filtrirt, fällt mit Säure und krystallisirt erst jetzt aus Alkohol oder auch aus heissem Benzol um.

Das α -Naphtochinonhydrazid löst sich leicht in heissem Eisessig, weniger leicht in heissem Alkohol und heissem Benzol. Aus Alkohol krystallisirt es in kleinen, dunklen Nadeln von blauem metallischem Reflex, aus Benzol in flachen Nadeln oder Blättern, welche im durchfallenden Licht roth erscheinen und sehr schönen Metallglanz zeigen. Bei 206° findet Schmelzen unter starkem Aufschäumen statt.

Die Analyse ergab:

	Gefunden				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_{10}H_6O(N_2HC_6H_5)$
C	78.17	77.76	77.42	—	77.42 pCt.
H	5.11	—	4.75	—	4.85 »
N	—	—	—	10.97	11.29 »

Das α -Naphtochinonhydrazid zeigt ein bemerkenswerthes Verhalten; einerseits reagirt es wie ein Phenol, und bildet Metallsalze und Aether, andererseits kann es sich auch mit Säuren zu gut charakterisirten, leidlich beständigen Verbindungen vereinigen. In kohlenurem Natron, in Ammoniak, in Barytwasser ist es mit rothbrauner Farbe löslich. Die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich, in concentrirter Alkalilauge dagegen unlöslich, sie scheiden sich, wenn überschüssiges Alkali vorhanden ist, beim Eindampfen harzartig ab und gehen allmählich in den krystallinischen Zustand über. Die Barytverbindung wird durch Kohlensäure zerlegt. Lösungen von Blei-, Kupfer-, Quecksilber- und Zinksalzen werden durch die Alkalisalze rothbraun gefällt; mit salpetersaurem Silber entsteht ein dunkelvioletter, sich rasch schwärzender Niederschlag.

In der Natriumverbindung kann das Natrium leicht durch Alkyl ersetzt werden, es genügt, die alkoholische Lösung derselben einige Zeit mit Jod- oder Bromalkyl am umgekehrten Kühler zu kochen; beim Erkalten resp. beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich die entstandenen Aether ab und können durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gereinigt werden.

¹⁾ In geringer Menge entstehen in Barytwasser unlösliche Verbindungen; ferner ein in Wasser löslicher Körper, welcher der Flüssigkeit mit Aether entzogen werden kann. Derselbe verändert sich an der Luft und ist vielleicht nur Naphtohydrochinon, welches einer Nebenreaktion seine Bildung verdankt.

Der Methyläther ist in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in kleinen, zu Körnern vereinigten, braunen Krystallen, welche bei 83° schmelzen.

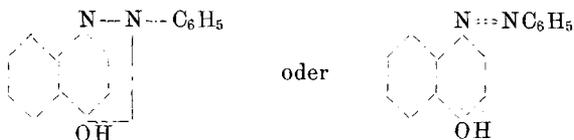
	Gefunden	Berechnet
C	77.60	77.86 pCt.
H	5.64	5.34 »

Der Aethyläther ist weniger leicht löslich; er krystallisirt in charakteristischen, langen, glänzenden Nadeln von bräunlich-gelber Farbe, welche bei 98—100° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	78.02	78.26 pCt.
H	6.11	5.79 »

Die Säureverbindungen des α -Naphtochinonhydrazids entstehen beim Zusammenbringen der Verbindung mit den betreffenden Säuren. Dargestellt sind salzsaures, bromwasserstoffsäures und schwefelsäures Salz, welche man in bläulichen oder grünlichen Nadeln von schönem Metallglanz erhält, wenn die heisse alkoholische oder essigsäure Lösung des Hydrazids mit der Säure versetzt wird. In Wasser, Alkohol und Essigsäure sind die Salze schwer löslich, werden aber von diesen Lösungsmitteln namentlich in frisch gefälltem Zustand oder in der Wärme leicht zerlegt; bei Gegenwart von freier Säure sind sie beständig. Einmal lufttrocken scheinen sie beim Aufbewahren unverändert zu bleiben, doch enthalten die lufttrockenen Verbindungen weniger als 1 Aeq. Säure auf 1 Aeq. der Hydrazinverbindung.

Constitution des α -Naphtochinonhydrazids. Identität mit Benzolazo- α -naphtol. Die Löslichkeit des Hydrazids in Alkalien und in Barytwasser, sowie die Ueberführung desselben in den Methyl- und Aethyläther weisen auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in jenen Verbindungen hin. Die Bildung dieser Gruppe ist leicht verständlich; sie kann aus dem H-Atom und dem einen noch vorhandenen Sauerstoffatom entstanden sein. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf α -Naphtochinon wird zuerst unter Austritt von Wasser die Verbindung $C_{10}H_6O \cdots N_2H \cdot C_6H_5$ entstehen und diese dann übergehen in $C_{10}H_6 \begin{cases} OH \\ \{ N_2 \cdots C_6H_5 \end{cases}$. Letztere kann auf zweierlei Weise interpretirt werden:



Kommt ihr die letztere Formel zu, so ist sie nichts anderes als eine Azoverbindung, und muss mit dem zuerst von Typcke,

später von Liebermann¹⁾ dargestellten Benzolazo- α -naphthol identisch sein. Nach Liebermann schmilzt dasselbe bei 193⁰, also um 13⁰ niedriger als die von uns aus α -Naphtochinon dargestellte Verbindung, und würde diese Differenz für eine Verschiedenheit beider Körper sprechen, so dass die erstere Formel, welche an und für sich nicht unwahrscheinlich ist, zu adoptiren wäre. Da aber über das Benzolazo- α -naphthol ausser dem Schmelzpunkt nichts bekannt ist, so haben wir der Sicherheit wegen dasselbe dargestellt und genau mit unserer Verbindung verglichen; wir haben dabei gefunden, dass beide Substanzen sich so vollständig gleich verhalten, dass an ihrer Identität nicht gezweifelt werden kann.

Das Benzolazo- α -naphthol, mit Hülfe von Barytwasser gereinigt, krystallisirt aus Alkohol oder Benzol in derselben Weise wie das α -Naphtochinonhydrazid; es schmilzt wie dieses unter Aufschäumen bei 206⁰. Liebermann dürfte demnach die Verbindung nicht völlig rein unter Händen gehabt haben.

Der Methyläther, aus der Natriumverbindung mit Jodmethyl dargestellt, schmilzt bei 83⁰.

	Gefunden	Berechnet
C	77.83	77.86 pCt.
H	5.65	5.34 »

Der Aethyläther, in derselben Weise mit Bromäthyl dargestellt, krystallisirt in langen, bräunlichgelben Nadeln und schmilzt bei 99—100⁰.

	Gefunden	Berechnet
C	78.26	78.26 pCt.
H	6.23	5.79 »

Mit Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Schwefelsäure bildet das Benzolazo- α -naphthol Salze, welche sich in keiner Weise von den oben beschriebenen der Hydrazinverbindung unterscheiden.

Das salzsaure Salz haben wir etwas genauer untersucht: in alkoholischer Lösung dargestellt, bildet es kleine bläuliche, metallglänzende Nadeln, deren Analyse in lufttrockenen Zustande 9.15 pCt. Salzsäure ergab; aus essigsaurer Lösung wurde es in langen, verfilzten Nadeln von grünlich goldenen Metallglanz erhalten, welche 9.45 pCt. Salzsäure enthielten, während sich für das Salz: $C_{16}H_{12}N_2O, HCl$ 12.8 pCt. Salzsäure berechnen. Ein Salz von nahezu gleicher Zusammensetzung erhält man, wenn über die trockene Azoverbindung trockene Chlorwasserstoffsäure geleitet wird, im Maximum wurden 9.81 pCt. Salzsäure aufgenommen, so dass das entstandene salzsaure Salz 8.93 pCt. Salzsäure enthielt. Beim Ueberleiten von trockener Luft tritt keine Gewichtsabnahme ein, das Salz bleibt unverändert.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2858.

Ausserdem haben wir noch die Acetylverbindung dargestellt; dieselbe bildet sich beim Erhitzen des Azoderivats mit einem Gemisch von Essigsäure und Acetylchlorid auf 120°. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig und Alkohol wird sie gereinigt. Kleine, glänzende braunrothe Nadeln von 128° Schmelzpunkt, in heissem Alkohol und heisser Essigsäure leicht löslich.

	Gefunden	Berechnet.
C	73.95	74.48 pCt.
H	5.03	4.83 »

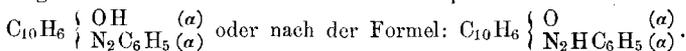
Nach diesen Versuchen wird man die Hydrazinverbindung des α -Naphtachinons¹⁾ als identisch mit dem Azoderivat des α -Naphthols ansehen und durch die zweite Formel ausdrücken müssen, welche ja auch mit dem Verhalten in Bezug auf Bildung von Metall- und Alkylderivaten in Uebereinstimmung steht, das Verhalten gegen starke Säuren aber nicht ausreichend erklärt²⁾.

β -Naphtachinonhydrazid.

Diese schöne Verbindung wird in derselben Weise dargestellt, wie die α -Naphtachinonverbindung³⁾; durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wird sie gereinigt. Lange, tiefrothe Nadeln von goldigem Metallglanz, welche bei 138° schmelzen. In heissem Alkohol und heisser Essigsäure ziemlich leicht löslich, in Wasser unlöslich.

1) Versuche andere Chinone mit Hilfe von Phenylhydrazin in Azo-Oxyverbindungen überzuführen, haben bis jetzt keinen Erfolg gehabt.

2) Will man sich über diese Verbindungen Rechenschaft geben, so kann man annehmen, dass hier Derivate der isomeren Hydrazinverbindung vorliegen. In alkalischer Lösung würde demnach die Azoverbindung die beständigeere sein, in saurer dagegen das Hydrazid. Je nach den Verhältnissen reagirte also der in Rede stehende Körper entweder nach der Formel:



Ähnliche Annahmen dürfen auch wohl bezüglich anderer Verbindungen gemacht werden, so wird man z. B. für die sogenannten Nitrosophenole annehmen können, dass sie einmal entsprechend der Formel: $C_xH_y \left\{ \begin{array}{l} OH \\ NO \end{array} \right.$, ein andermal entsprechend der Formel: $C_xH_y \left\{ \begin{array}{l} O \\ N.OH \end{array} \right.$ reagiren. Für die Acetessigsäure wird man für gewisse Reaktionen neben der gebräuchlichen Formel den Ausdruck $CH_3---C(OH)=CH---COOH$ in Betracht ziehen können.

Th. Z.

3) Auch hier bildet sich ein in Wasser lösliches, leicht veränderliches Nebenprodukt, wahrscheinlich das Hydrochinon.

Die Analyse ergab:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{10}H_6 \left\{ \begin{array}{l} O \\ N_2 H C_5 H_5 \end{array} \right.$
C	77.42	77.56	—	77.42 pCt.
H	5.15	5.23	—	4.85 »
N	—	—	11.49	11.29 »

Das β -Naphtachinonhydrazid ist im Gegensatz zu der α -Verbindung ein indifferenten Körper, es verbindet sich weder mit Basen noch mit Säuren. Im verdünnten Alkali löst es sich in geringer Menge mit rother Farbe auf, beim Erwärmen werden grössere Mengen aufgenommen, fallen aber beim Erkalten wieder heraus. Auch von verdünnten Säuren wird etwas gelöst, die Bildung von Salzen findet aber nicht statt. Concentrirte Schwefelsäure löst mit violettrother Farbe, beim Verdünnen mit Wasser fällt die Verbindung wieder aus.

Zinnchlorür wirkt energisch reducirend ein ¹⁾, es entsteht ein Amidonaphtol, welches bei der Oxydation mit Chromsäure oder Eisenchlorid β -Naphtochinon liefert. Eine Spaltung der Verbindung in Phenylhydrazin und β -Naphtochinou ist bis jetzt nicht gelungen.

In essigsaurer Lösung mit Brom behandelt, liefert das β -Naphtachinonhydrazid ein in Alkohol und Eisessig schwer lösliche, in feinen, tiefrothen Nadeln, krystallisirende Verbindung, welche bei 215—219° schmilzt. Die Analyse ergab einen Gehalt von 39.95 pCt. Brom, demnach liegt ein Bibromid $C_{16}H_{10}Br_2N_2O$ vor, welches 39.40 pCt. Brom verlangt.

Mit Salpetersäure für sich oder in essigsaurer Lösung behandelt, geht das β -Hydrazid in eine gelbe, in Nadeln von 138° Schmelzpunkt krystallisirende Verbindung über, welche in Alkalien leicht mit bräunlicher Farbe löslich ist.

Die Identität des α -Naphtochinonhydrazids mit dem Benzolazo- α -naphtol legt natürlich die Vermuthung nahe, dass das eben beschriebene β -Derivat identisch sei mit dem Benzolazo- β -naphtol. Um dieses mit Sicherheit entscheiden zu können, haben wir letzteres dargestellt und mit unserer Verbindung verglichen.

Beide sehen ganz gleich aus, sind aber doch bestimmt verschieden, wie dieses auch aus den Angaben Liebermann's, welche wir bestätigen können, folgen würde. Wir haben ebenfalls den Schmelz-

¹⁾ Diese auch schon anderweitig beobachtete Spaltung der Hydrazinderivate durch Zinnchlorür lässt sich vielleicht zur Darstellung einiger sonst schwer zugänglicher Derivate verwenden. Aus den Hydraziden der Aldehyde und Ketone wird man die primären Amine primärer resp. sekundärer Alkohole erhalten; aus den Hydraziden der Zuckerarten könnten die Amidabkömmlinge derselben entstehen.

punkt des Benzolazo- β -naphthols zu 134° beobachtet und gefunden, dass es in Alkali fast ganz unlöslich ist, dagegen mit Säuren Salze bildet.

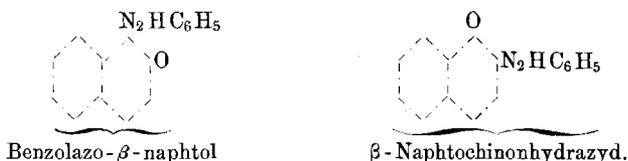
In Eisessig gelöst und mit Brom behandelt, geht es in eine Bromverbindung über, welche aus Alkohol und Eisessig in dunkelbraunrothen Nadeln krystallisirt und bei 167—168° schmilzt.

Die Analyse ergab einen Gehalt von 23.66 pCt. Brom; die Verbindung ist also ein Monobromid, $C_{16}H_9BrN_2O$, für welches sich 24.46 pCt. Brom berechnen. Dieselbe ist bereits von L. Morgary¹⁾ beschrieben, welcher den Schmelzpunkt zu 160—161° angiebt.

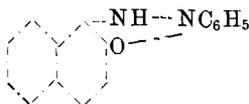
Gegen Salpetersäure verhält sich das Benzolazo- β -naphthol wie das β -Naphtochinonhydrazid, es geht in einen gelben, in Alkalien löslichen Körper über.

Für das β -Naphtochinonhydrazid wird man bezüglich der Constitution nicht in Zweifel sein; es liegt hier eine Hydrazinverbindung vor, keine Azoverbindung; das β -Naphtochinon reagirt in anderer Weise mit Phenylhydrazin als das α -Naphtochinon.

Für eine wirkliche Hydrazinverbindung möchten wir aber auch das Benzolazo- β -naphthol trotz des verschiedenen Verhaltens gegen Brom ansehen; beide Verbindungen unterscheiden sich nur durch die Stellung der Seitenketten:



Wir halten diese Auffassung vorläufig für richtiger wie die von Liebermann²⁾ geäußerte, welche der ersteren Verbindung, um ihr abweichendes Verhalten von der α -Naphtholverbindung zu erklären, die Formel



gegeben hat.

Wir hoffen unsere Ansicht auch experimentell durch Darstellung und Vergleichung der aus beiden entsprechenden Amidonaphthole beweisen zu können.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2863.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2929.

Schliesslich wollen wir noch darauf hinweisen, dass es vielleicht gelingen wird, die beiden isomeren Hydrazinverbindungen in Azo-oxyderivate überzuführen. Natriumamalgam verwandelt beide in alkalilösliche Verbindungen, welche also wohl die Hydroxylgruppe enthalten. Untersucht sind diese Verbindungen noch nicht.

645. Willibald Gebhardt: Zur Geschichte der secundären Amine. II.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXXVI.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. November vom Verfasser.)

Bei Fortsetzung der Untersuchungen über die Einwirkung von Senfölen und Isocyansäureäthern sowie der Rhodanwasserstoffsäure und der Cyansäure auf secundäre Amine bin ich zu analogen Resultaten gelangt, wie bisher¹⁾. Jedesmal bilden sich aus den secundären Aminen durch Einwirkung von Senfölen die bisher unbekanntem trisubstituirten Thioharnstoffe, die Weith und Schröder²⁾ darzustellen vergeblich sich bemüht hatten:



wie durch Isocyansäureester die entsprechenden trisubstituirten Harnstoffe:



während durch Einwirkung der Sulfoocyansäure und der Cyansäure die unsymmetrischen disubstituirten Thioharnstoffe und Harnstoffe resultiren:
(statt R in Gleichung I und II Wasserstoff gesetzt:)



¹⁾ W. Gebhardt, diese Berichte XVII, 2088.

²⁾ Diese Berichte VIII, 298.

³⁾ Wo R, R_I, R_{II} Alkyle und Phenylreste bedeuten.