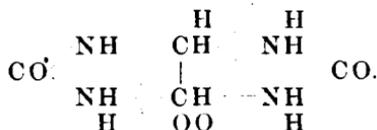


dass die fragliche Carbonylgruppe in eine CH. OH-Gruppe verwandelt wird. Hoffentlich wird Behrend während seiner fortgesetzten Untersuchungen die Gültigkeit dieser Hypothese experimentell prüfen.

Was nun die Spaltung des Acetylenharnstoffs in Harnstoff und Hydantoinsäure betrifft, so muss man sich den Verlauf der Reaction unter Aufnahme von 2 Molekülen Wasser in folgender Weise vorstellen:



Upsala, Universitätslaboratorium, im August 1886.

## 525. Th. Zincke und F. Rathgen: Ueber Benzol- und Toluolazonaphtole und die isomeren Hydrazinverbindungen.

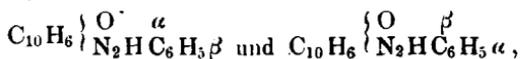
[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 14. August.)

### I. Ueber Benzolazonaphtole.

Wie die Versuche von Zincke und Bindewald<sup>1)</sup> ergeben haben, ist das aus Phenylhydrazin und  $\alpha$ -Naphtochinon entstehende Hydrazid identisch mit dem Benzolazo- $\alpha$ -naphtol, während aus dem  $\beta$ -Naphtochinon ein Hydrazid erhalten wurde, welches sich als isomer mit dem Benzolazo- $\beta$ -naphtol erwies. Das  $\beta$ -Naphtochinonhydrazid zeigte kaum basische Eigenschaften, das Benzolazo- $\beta$ -naphtol gab mit Säuren unbeständige Verbindungen; mit Brom lieferte das erstere ein Bibromid, letzteres dagegen ein Monobromid.

Die Isomerie der beiden Verbindungen wurde als Ortsisomerie aufgefasst entsprechend den Formeln:



welche natürlich je nachdem das Chinon als Superoxyd oder als Diketon aufgefasst wird, verschieden interpretirt werden müssen. Jedenfalls steht der Rest  $\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$ , welcher in beiden Verbindungen

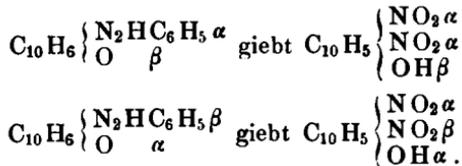
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 3026.

enthalten ist, er mag constituirt sein wie er will, bei der einen Verbindung in der  $\alpha$ -, bei der andern in der  $\beta$ -Stellung. Es folgt dieses sowohl aus den bei der Reduction erhaltenen Verbindungen als auch aus dem Verhalten der beiden isomeren Derivate gegen Salpetersäure, welches wir jetzt genauer studirt haben.

Das Benzol-azo- $\beta$ -naphthol giebt bei der Reduction mit Zinnchlorür das  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -naphthol, welches durch Oxydation in  $\beta$ -Naphtochinon übergeht; das  $\beta$ -Naphtochinonhydrazid dagegen liefert das von Liebermann beschriebene  $\beta$ -Amido- $\alpha$ -naphthol, wovon wir uns durch genaue Vergleiche überzeugt haben. Im Gegensatz zu dem ersteren soll das letztere bei der Oxydation kein  $\beta$ -Naphtochinon, sondern einen gelbbraunen amorphen Körper geben. Ein Grund hierfür ist nicht einzusehen, da die gegenseitigen Beziehungen von Hydroxyl und Amid in den beiden Amidonaphtholen kaum verschieden genannt werden können; wir haben deshalb uns veranlasst gesehen, jenes Oxyationsproduct genauer zu untersuchen. Das  $\beta$ -Amido- $\alpha$ -naphthol wurde zu diesem Zweck aus reinem  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthol durch Reduction mit Zinnchlorür oder Schwefelwasserstoff dargestellt und als salzsaures und schwefelsaures Salz verwendet; als Oxydationsmittel dienten Eisenchlorid, Kaliumdichromat und Chromsäure. Das Resultat war im Wesentlichen das Gleiche, das frisch gefällte Product sah dem  $\beta$ -Chinon ähnlich, nach dem Abfiltriren und Trocknen stellte es ein gelbbraunes amorphes Pulver dar, aus welchem durch Alkohol kein  $\beta$ -Naphtochinon ausgezogen werden konnte. Der erhaltene Körper steht aber in nächster Beziehung zu diesem Chinon, er ist unreines  $\beta$ -Dinaphtochinon ( $\beta$ -Dinaphtyldichinon), und kann durch Kochen mit Essigsäure, welcher Salpetersäure (1.4 spec. Gewicht) zugesetzt ist, leicht gereinigt und durch Ueberführung in das Anilid identificirt werden. Die Oxydation scheint demnach so zu verlaufen, dass zunächst das zur Hydroxylgruppe in der  $p$ -Stellung befindliche Wasserstoffatom fortgenommen wird, wodurch ein Körper  $\left. \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix} \right\} \text{C}_{10}\text{H}_5 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_5 \left\{ \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix} \right.$  entsteht, welcher dann sofort in das Dichinon übergeht.

Diese Beobachtungen stehen im Widerspruch mit den früher von Zincke und Bindewald gemachten, welche aus dem Reductionsproduct des  $\beta$ -Naphtochinonhydrazids ein Oxydationsproduct erhielten, welches mit Anilin das bekannte, charakteristische  $\beta$ -Naphtochinonanilid gab; wir sind geneigt, anzunehmen, dass hier ein Irrthum oder eine Verwechslung vorliegt, doch könnte immerhin unter gewissen, schwer zu treffenden Bedingungen etwas  $\beta$ -Chinon aus dem  $\beta$ -Amido- $\alpha$ -naphthol entstehen; gegen Brom verhalten sich beide gleich, beide liefern Dibrom- $\beta$ -naphtochinon.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Benzolazo- $\beta$ -naphthol und das isomere  $\beta$ -Naphtochinonhydrazid entstehen Dinitronaphthole und zwar aus der ersteren Verbindung das Dinitro- $\beta$ -naphthol, aus der zweiten das Dinitro- $\alpha$ -naphthol; in beiden Fällen wird also der Rest  $\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$  durch die Nitrogruppe ersetzt, der vorhandene Sauerstoff in Hydroxyl übergeführt, während gleichzeitig eine zweite Nitrogruppe eintritt.



Am glattesten geht die Reaction vor sich, wenn man zu der heissen essigsäuren Lösung der Verbindungen vorsichtig Salpetersäure (1.4 spec. Gewicht) zufügt und die hellgelbe Flüssigkeit sofort in Wasser giesst. Mit Hülfe der Baryumsalze werden die Dinitronaphthole gereinigt. Das erhaltene  $\alpha$ -Derivat schmolz bei  $138^\circ$ , das  $\beta$ -Derivat bei  $194^\circ$ , beide hatten die richtige Zusammensetzung.

In der citirten Mittheilung machen Zincke und Bindewald darauf aufmerksam, dass aus den beiden isomeren Verbindungen durch Einwirkung von Natriumamalgam alkalilösliche Verbindungen entstehen, sie sprechen die Hoffnung aus, auf diesem Wege zu wirklichen Oxyazoverbindungen gelangen zu können. Es wurde dabei vorausgesetzt, dass zunächst durch die Einwirkung von nascentem Wasserstoff in alkalischer Lösung eine Oxyhydrazoverbindung, z. B.  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{NH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$  entstehen würde, welche dann in die Azoverbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{N} : \text{NC}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$  übergehen konnte.

Diese vorläufigen Beobachtungen haben wir jetzt genauer verfolgt und auch andere Reductionsmittel in Anwendung gebracht, z. B. Alkali und Zinkstaub, Schwefelammonium. Die betreffenden Verbindungen gehen bald farblos in Lösung, an der Luft wird dieselbe dunkel und scheidet dann auf Zusatz von Säuren einen rothbraunen, amorphen Niederschlag ab. Dieser ist indessen keine Azoverbindung und auch die alkalische Lösung enthält keine Hydrazoverbindung, sondern es findet, wie wir in geeigneter Weise feststellen konnten, sofort Spaltung des Moleküls in Amidonaphthol und Anilin statt. Ersteres oxydirt sich bei Gegenwart von Alkali sehr rasch und liefert einen rothen, in Alkali löslichen Körper, dessen Natur wir nicht haben feststellen können.

In neuester Zeit hat sich Dennaro<sup>1)</sup> mit den Benzolazoderivaten des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthols beschäftigt; er scheint aber die Arbeiten von Liebermann, Bindewald und dem Einen von uns nicht zu kennen, wenigstens citirt er nur Typke, dessen Resultate er bezüglich des  $\alpha$ -Naphthols bestätigt. Dennaro will sowohl aus dem  $\alpha$ -Naphthol als auch aus dem  $\beta$ -Naphthol je 2 isomere Verbindungen erhalten haben und das Hauptproduct aus dem  $\beta$ -Naphthol erhält er für eine  $\beta\beta$ -Verbindung.

Die Richtigkeit dieser Angaben darf man gewiss in Zweifel ziehen, welche auch durch die Bestätigung der irrthümlichen Beobachtungen Typke's nicht beseitigt werden können. Nur ein Umstand kann Beachtung verdienen und hat uns veranlasst, einen Theil der Versuche von Dennaro zu wiederholen; dieser hat anders gearbeitet, als es sonst bei der Darstellung von solchen Azoderivaten üblich ist; er hat salpetersaures Anilin und  $\beta$ -Naphthol, in Alkohol gelöst, der Einwirkung von viel salpetrigsaurem Kali unterworfen.

Diesen Angaben sind wir gefolgt und haben 1 Theil salpetersaures Anilin mit 1 Theil  $\beta$ -Naphthol in 10 Theilen Alkohol gelöst und dazu eine gesättigte wässrige Lösung von 1.5 Theilen salpetrigsaurem Kali gesetzt. Die Azotirung erfolgt sehr langsam, aber nach etwa 12 Stunden haben sich grosse Mengen von schönen rothen Nadeln abgeschieden, welche bei 132° schmelzen (diesen Schmelzpunkt giebt auch Dennaro an); durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 134°. Durch Reduction mit Zinnchlorür entstand  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -naphthol, welches bei der Oxydation reines schön gelbes  $\beta$ -Naphtochinon lieferte. Auch Dennaro kann bei seinen Versuchen nur  $\beta$ -Naphtochinon erhalten haben, wahrscheinlich aber in unreinem Zustand.

In der alkoholischen Rohlauge war noch ziemlich viel Azoderivat enthalten; dieselbe wurde mit Wasser fractionirt gefällt und die einzelnen Fällungen umkrystallisirt; aus allen erhielten wir schliesslich das bei 134° schmelzende Product, während Dennaro eine isomere bei 120° schmelzende Verbindung erhalten haben will. Der Sicherheit wegen sind diese Fractionen, einschliesslich der letzten Fällungen mit Zinnchlorür reducirt und dann oxydirt worden; aus allen wurde  $\beta$ -Naphtochinon erhalten.

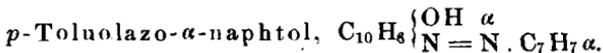
Demnach entsteht auch unter den von Dennaro eingehaltenen Bedingungen nur das  $\alpha$ -Benzolazo- $\beta$ -naphthol und alle von diesem gemachten Angaben sind irrthümlich.

<sup>1)</sup> Gazz. chimic. 1885, 405.

## II. Ueber Toluolazonaphtole und isomere Hydrazinverbindungen.

Unsere weiteren Untersuchungen beziehen sich auf die correspondirenden Toluolderivate; es erschien uns nicht überflüssig, durch besondere Versuche festzustellen, ob das geschilderte Verhalten sich auch bei den Homologen wiederfinden werde.

Untersucht und verglichen haben wir das *p*- und *o*-Toluolazo- $\alpha$ -naphtol mit dem *p*- und *o*-Toluolhydrazin des  $\alpha$ -Naphtochinons; die Verbindungen sind identisch, während *p*- und *o*-Toluolazo- $\beta$ -naphtol isomer mit den *p*- und *o*-Toluolhydraziden des  $\beta$ -Naphtochinons sind. Im Uebrigen ist das Verhalten so ziemlich das der Benzolverbindungen, doch lassen sich die alkali-löslichen  $\alpha$ -Derivate sehr leicht durch Behandeln mit Barythydrat völlig alkaliunlöslich machen, eine Beobachtung, welche bei den Benzolderivaten nicht gemacht worden war.



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde wie bei dem entsprechenden Benzolderivat verfahren und das Rohproduct durch Lösen in Barytwasser zu reinigen gesucht. Dieses Verfahren, welches bei der Benzolverbindung sofort gute Resultate ergeben hatte, ist hier ganz unbrauchbar.

Das *p*-Toluolazo- $\alpha$ -naphtol geht beim Erwärmen mit Barytwasser rasch in eine unlösliche Verbindung über.<sup>1)</sup> Man löst deshalb zur ersten Reinigung in kalter verdünnter Natronlauge, fällt mit Säure aus und reinigt durch Umkrystallisiren. Annähernd rein erhält man die Verbindung, wenn man in heissem Alkohol löst, dem etwas Alkali zugesetzt ist, mit Thierkohle kocht und die heisse Lösung mit Essigsäure ansäuert; beim Erkalten fällt der grösste Theil der Azo-

<sup>1)</sup> Durch mehrmaliges Behandeln mit Barythydrat wurden aus 16 g der reinen Verbindung 12 g in Natronlauge unlösliches Product erhalten. In welcher Weise das Barythydrat wirkt, können wir nicht sagen; das erhaltene unlösliche Product scheint nicht einheitlich zu sein; beim Behandeln mit alkoholischem Kali geht ein Theil wieder in die ursprüngliche Azoverbindung über und könnte man hier an eine polymere Verbindung denken; aus dem Rest konnte durch Umkrystallisiren keine einheitliche Substanz gewonnen werden. Aehnlich wie Barythydrat wirkt der Einfluss des Sonnenlichts; Lösungen der Azoverbindung in Toluol oder Alkohol scheiden im Sonnenlicht bald unlösliche Producte ab, welche sich ähnlich verhalten wie die mit Baryt dargestellten. Auch das Benzolazo- $\alpha$ -naphtol, welcher sehr gut durch Lösen in Baryt gereinigt werden kann, wird bei längerem Behandeln damit unlöslich.

verbindung in krystallinischen Krusten aus, während die Verunreinigungen in Lösung bleiben. Zur völligen Reinigung krystallisirt man aus heissem Nitrobenzol oder Anilin um; hierbei geht stets Substanz verloren, aber man kommt rasch zum Ziel.

Das *p*-Toluolazo- $\alpha$ -naphthol krystallisirt in dunkelrothen, prächtig metallglänzenden Flittern, welche bei 208° unter starkem Aufschäumen schmelzen. In Aceton, heissem Nitrobenzol, Anilin ist es leicht löslich; in Alkohol, Eisessig, Benzol schwer löslich. Kalte verdünnte Natronlauge löst es vollständig auf.

	Gefunden	Berechnet
C	77.80	77.86 pCt.
H	5.83	5.34 »
N	10.36	10.69 »

Durch Einwirkung von Brom in essigsaurer oder in Acetonlösung konnte kein Bromsubstitutionsproduct erhalten werden.

Mit Salpetersäure entstand Dinitro- $\alpha$ -naphthol (Siedepunkt 139°).

Mit Mineralsäuren bildet es Salze, welche sich in Form von bläulich grünen, schön metallisch glänzenden Blättchen, bisweilen aber auch pulverförmig abscheiden, wenn die heisse essigsaurer Lösung mit den betreffenden Säuren versetzt wird. Durch Wasser werden diese Salze nur langsam zersetzt, von Alkohol oder Essigsäure dagegen rasch.

Das chlorwasserstoffsaurer Salz enthielt frisch bereitet und über Kali getrocknet 12.21 pCt. HCl (berechnet für die Formel  $C_{17}H_{14}N_2O$ , HCl 12.23 pCt.). Beim Aufbrausen verlor es, ohne sein Aussehen zu verändern, einen Theil der Säure (nach 90 Tagen enthielt es noch 7.92 pCt. Salzsäure).

Das bromwasserstoffsaurer Salz enthielt 22.70 pCt. Bromwasserstoff, während sich 23.62 pCt. berechnen, nach 90 Tagen war der Gehalt = 19.8 pCt.

Die Metallverbindungen haben wir nicht weiter untersucht; das Natrium- und Kaliumsalz ist leicht löslich; das Barytsalz bildet schöne, gelbrothe Nadeln, kann aber, da immer alkalionlösliches Product beigemischt ist, nicht rein erhalten werden.

Am charakteristischsten sind die Aether, welche sich leicht durch Einwirkung von Jod oder Bromäthyl auf die Natriumverbindung erhalten lassen:

Der Aethyläther krystallisirt aus Alkoholbenzol in grossen, tiefrothen Krystallen; aus heissem Alkohol in rothen Nadeln; im durchfallenden Licht erscheinen die Krystalle gelb. Er schmilzt bei 126—127°.

	Gefunden	Berechnet
C	78.27	78.62 pCt.
H	6.7	6.21 »
N	10.25	9.65 »

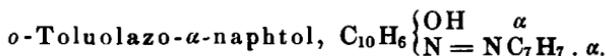
Das Methyläther ist dem Aethyläther sehr ähnlich und schmilzt bei 103—104°.

	Gefunden	Berechnet
N	10.73	10.14 pCt.

Beide Aetherarten gaben in alkoholischer Lösung mit Salzsäure sehr unbeständige Verbindungen, welche sich als kantharidengrüne Nadeln abscheiden; nach dem Abfiltriren werden sie rasch roth.

Die Acetylverbindung ist leicht löslich; man krystallisirt am besten aus Benzin um, woraus sie in feinen, gelblichen Nadeln von 101—102° Schmelzpunkt erhalten wird.

	Gefunden	Berechnet
C	75.84	75.00 pCt.
H	6.16	5.26 »
N	9.21	9.21 »



Wird am besten mit Hülfe von reinem schwefelsaurem Diazotoluol dargestellt; 21 g desselben werden in 30 g Wasser gelöst und dann in eine Lösung von 14 g  $\alpha$ -Naphtol in 50 g Alkohol gegossen. Beim Stehen der Mischung scheidet sich das Azoderivat krystallinisch ab, man löst in verdünnter Natronlauge, fällt wieder aus und krystallisirt zunächst aus Benzol, dann aus 66procentigem Alkohol um.

Schön rothe, glänzende Krystallnadeln von 144—146° Schmelzpunkt, in Eisessig, Alkohol, Benzol leicht löslich, weniger löslich in Benzin. Die Lösungen sind dunkelroth und werden auf Zusatz von starken Säuren unter Bildung von Salzen blau.

	Gefunden	Berechnet.
C	77.94	77.86 pCt.
H	5.64	5.34 »
N	10.72	10.69 »

Gegen Salpetersäure verhält es sich wie das *p*-Derivat, es entsteht Dinitro- $\alpha$ -naphtol, mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure entstehen dunkelblaue, metallisch glänzende Salze, welche weniger beständig zu sein scheinen wie die Salze der *p*-Verbindung

Der Aethyläther krystallisirt aus heissem Alkohol in rothen, blättrigen Krystallen, aus Benzolalkohol oder Methylalkohol in dicken, dunkleren Nadeln; er schmilzt bei 94°.

	Gefunden	Berechnet
C	78.34	78.62 pCt.
H	6.75	6.21 >
N	9.93	9.65 >

Der Methyläther bildet ferner rothbraune Nadeln, welche schönen Goldglanz zeigen, er ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich und schmilzt bei 93°.

	Gefunden	Berechnet
C	78.04	78.26 pCt.
H	6.21	5.80 >
N	11.08	10.14 >

Aehnlich wie die Aether der *p*-Azoverbindungen vereinigen sie sich mit Salzsäure zu sehr unbeständigen Verbindungen.

#### *p*- und *o*-Tolyhydrazid des $\alpha$ -Naphtochinons.

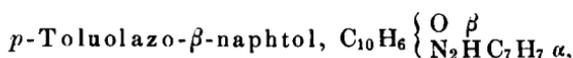
Wie schon hervorgehoben wurde, sind diese Derivate identisch mit den beschriebenen Azoverbindungen, wovon wir uns durch Darstellung und Vergleich, namentlich der Aetherarten, überzeugt haben.

Zur Darstellung der *p*-Verbindung löst man  $\alpha$ -Naphtochinon in viel Eisessig, kühlt und fügt etwas mehr als die berechnete Menge von salzsaurem *p*-Tolyhydrazin in Wasser gelöst hinzu. Die Bildung der Verbindung tritt rasch ein, doch ist es auch bei grosser Vorsicht niemals gelungen, Gasentwicklung zu vermeiden. Nach 24stündigem Stehen fällt man mit Wasser und reinigt in der bei der Azoverbindung beschriebenen Weise.

Das erhaltene Hydrazid sah genau so aus wie die *p*-Azoverbindung, schmolz aber etwas niedriger (205°); gegen Säuren zeigte es dasselbe Verhalten und Aethyläther und Methyläther stimmten in allen Eigenschaften vollständig mit den oben beschriebenen Aethern überein. Der Aethyläther schmolz bei 126—127° und gab 10.44 pCt. Stickstoff; der Methyläther zeigte 103° Schmelzpunkt und ergab 10.54 pCt. Stickstoff.

Viel schwieriger ist die Darstellung der *o*-Verbindung; nur bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure haben wir ein einigermaassen ausreichendes Resultat erhalten. Man verfährt so wie bei der *p*-Verbindung angegeben, setzt aber sofort etwas Salzsäure hinzu (auf 1 Theil Chinon etwa 1.5 Theile concentrirte Säure), lässt einige Stunden stehen und fügt nun der Flüssigkeit etwa  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$  Volumen derselben Säure hinzu. Hierdurch wird das salzsaure Salz abgeschieden, das nach dem Abfiltriren und Trocknen in Aether gelöst wird. Durch Einleiten von Salzsäuregas wird wieder das salzsaure Salz ausgefällt und nach dem Zersetzen desselben das Hydrazid durch Umkrystallisiren

gereinigt. Im Aussehen und Verhalten der Azoverbindung gleich, schmolz es doch etwas niedriger (139°). Der Aethyläther zeigte jedoch nicht die geringste Verschiedenheit, er schmolz bei 94° und gab 10.01 pCt. Stickstoff.



wurde wie das entsprechende Benzolderivat dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Eisessig und Benzol gereinigt. Granatrothe, dicke Nadeln oder tafelförmige Krystalle mit schönem, grünem Metallglanz, bei 134—135° schmelzend, in Alkohol, Eisessig, Benzol, Aceton leicht löslich. In kalter, verdünnter Natronlauge unlöslich, in der Wärme in sehr geringer Menge löslich.

	Gefunden	Berechnet
C	77.68	77.86 pCt.
H	5.60	5.34 »
N	10.69	10.69 »

Mit Säuren bildet das Azoderivat sehr unbeständige Verbindungen; das salzsaure Salz scheidet sich in grün glänzenden Nadeln ab, wenn die heisse essigsäure Lösung mit viel Salzsäure versetzt wird. Beim Liegen an der Luft zersetzt sich das Salz sofort. Um die Menge von Salzsäure zu bestimmen, wurde eine abgewogene Menge Substanz in trockenen Chlorwasserstoff gebracht, die Gewichtszunahme betrug 18.54 pCt., während sich für 1 Molekül HCl 13.5 pCt. berechnen würden; beim Ueberleiten von Luft entwich sofort alle Salzsäure<sup>1)</sup>.

Mit Brom in essigsaurer Lösung behandelt, geht es in ein Dibromid über, während aus der entsprechenden Benzolverbindung und ebenso aus dem *o*-Toluolderivat ein Monobromid erhalten wurde. Das Dibromid ist in Alkohol und Eisessig sehr wenig löslich; leicht löslich in Alkohol, dem etwas Natronlauge zugesetzt ist, Essigsäure fällt es aus dieser Lösung in feinen, intensiv rothen Nadeln, welche gegen 190° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O
Br	37.66	38.10 pCt.

Salpetersäure wirkt in essigsaurer Lösung energisch auf das Toluolazo- $\beta$ -naphtol ein. Man erhält Dinitro- $\beta$ -naphtol, dessen Schmelzpunkt bei 194° lag und der aus Alkohol in kleinen gelben Blättern krystallisirte.

Eine Stickstoffbestimmung ergab 12.44 pCt., während sich 11.97 pCt. berechnen.

<sup>1)</sup> Nach den Versuchen von Liebermann nimmt das Benzolazo- $\beta$ -naphtol 27.7 pCt. Salzsäure auf.



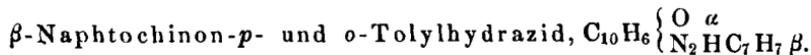
der *p*-Verbindung sehr ähnlich und auf dieselbe Weise darstellbar. Aus Eisessig oder Benzol krystallisirt es in feinen, rothen Nadeln oder Blättern, welche schönen Goldglanz zeigen; es schmilzt bei 131° und zeigt Alkali und Säuren gegenüber dasselbe Verhalten wie die *p*-Verbindung.

	Gefunden	Berechnet
C	78.22	77.86 pCt.
H	5.77	5.34 »
N	10.85	10.69 »

Mit Salpetersäure liefert es wie die *p*-Verbindung Dinitro- $\beta$ -naphthol; mit Brom wurde dagegen kein Dibromid, sondern ein Monobromid erhalten, welches in Alkohol und Eisessig schwer löslich, in rothen bei 167° schmelzenden Nadeln krystallisirte.

Gefunden: 23.63 pCt. Brom, während sich für  $C_{17}H_{13}BrN_2O$  23.46 pCt. berechnen.

Um über die Stellung des Broms klar zu werden, wurde die Spaltung mit Salpetersäure versucht, sie gelingt hier ebenso wie bei den anderen Bromderivaten nicht leicht; wir erhielten in geringer Menge einen bei 175—177° schmelzenden bromhaltigen Körper.



Diese Verbindungen sind dargestellt worden wie die entsprechende Benzolverbindung: durch Einwirkung einer concentrirten wässrigen Lösung von salzsaurem *p*- resp. *o*-Tolylydrazin auf in Essigsäure vertheiltes  $\beta$ -Naphtochinon; die Ausbeuten sind weniger gut und die Reinigung ist umständlicher. Im Aussehen und Verhalten gleichen sie dem  $\beta$ -Naphtochinonphenylhydrazid und unterscheiden sich von den sehr ähnlichen isomeren Azo- $\beta$ -verbindungen wesentlich dadurch, dass sie in verdünnter Natronlauge reichlicher löslich sind; mit Säuren bilden sie weniger leicht Salze, doch färbt sich z. B. die essigsäure Lösung auf Zusatz von viel Salzsäure blauviolett und scheidet blauviolette, an der Luft sehr rasch roth werdende Nadeln ab. Von Zinnchlorür werden sie leicht reducirt unter Bildung von  $\beta$ -Amido- $\alpha$ -naphthol. In essigsaurer Lösung gehen beide mit überschüssigem Brom in Dibromide über; mit Salpetersäure von 1.4 spec. Gew. in essigsaurer Lösung vorsichtig behandelt, entsteht aus beiden Dinitro- $\alpha$ -naphthol (136° Schmp.), welches durch Ueberführen in das charakteristische sogenannte salzsaure Diimidonaphthol von Graebe und Ludwig ganz sicher als solches nachgewiesen wurde.

Das  $\beta$ -Naphtochinon-*p*-tolylydrazid krystallisirt in feinen, glänzenden, hochrothen Nadeln, welche bei 145° schmelzen. In

Alkohol, Eisessig, Benzol ist es leicht löslich, in Benzin schwer löslich.

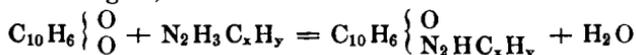
	Gefunden	Berechnet
C	77.80	77.86 pCt.
H	5.65	5.34 »
N	11.14	10.69 »

Das Dibromid,  $C_{17}H_{12}Br_2N_2O$ , bildet intensiv rothe, bei  $236^{\circ}$  schmelzende, schwerlösliche Nadeln. Bei der Analyse wurden in Folge eines Verlustes nur 35.62 pCt. Brom statt 38.10 pCt. gefunden, doch lässt die Analyse keinen Zweifel, dass ein Dibromid vorliegt.

Das  $\beta$ -Naphtochinon-*o*-tolylhydrazid krystallisirt in rothen, goldig glänzenden Blättchen, welche bei  $156^{\circ}$  schmelzen und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

Das Dibromid,  $C_{17}H_{12}Br_2N_2O$ , gleicht den anderen Bromverbindungen, es schmilzt bei  $254^{\circ}$ . Die Analyse gab 37.56 pCt. Brom statt der berechneten 38.10 pCt.

Bei allen Darstellungen der  $\beta$ -Naphtochinonhydrazide war die Ausbeute keine gute; es musste neben der Reaction:



noch eine andere stattgefunden haben, worauf auch die stets beobachtete Gasentwicklung hindeutete. In der That findet sich in der essigsäuren Lösung, aus welcher das Hydrazid abgeschieden, noch ein Körper, welcher seine Entstehung einer Reaction verdanken muss. Bei starkem Verdünnen dieser Lösungen mit Wasser findet Ausscheidung weisser, flockiger Nadeln statt, welche sich nach dem Abfiltriren leicht verändern und das Verhalten eines Hydrochinons zeigen.

Nach der Abscheidung des Hydrazids wurden deshalb die Flüssigkeiten mit Eisenchlorid versetzt, wodurch körnige, gelbe bis braune Niederschläge entstanden; durch schweflige Säure wurden dieselben theilweise in weisse, flockige Massen verwandelt; in essigsaurer Lösung mit Anilin behandelt entstanden kupferglänzende Nadelchen. Alles dieses deutet auf  $\beta$ -Dinaphtochinon hin, so dass die Reinigung in essigsaurer Lösung durch Kochen mit Salpetersäure versucht wurde; nach Zusatz von wenig Wasser schied sich ein intensiv orangegelber, krystallinischer Niederschlag aus, der in der That  $\beta$ -Dinaphtyldichinon war. Die Analyse ergab: 76.37 pCt. Kohlenstoff und 3.51 pCt. Wasserstoff, während sich 76.43 pCt. Kohlenstoff 3.18 pCt. berechnen. Mit Anilin entstand die charakteristische von Korn untersuchte Anilinverbindung. Bei der Einwirkung primärer, aromatischer Hydrazine auf  $\beta$ -Naphtochinon bildet sich demnach Dinaphtyldihydrochinon in bemerkenswerther Menge. Erklärt muss dieses Auftreten wohl in der Weise werden, dass man annimmt, das

$\beta$ -Naphtochinon wirke zum Theil so, wie es der Eine von uns <sup>1)</sup> bei anderen Chinonen beobachtet hat, nämlich unter Bildung von Kohlenwasserstoffen, wobei Stickstoff entweicht und das Chinon in Hydrochinon übergeht. Das so entstandene  $\beta$ -Naphtohydrochinon konnte dann durch unverändertes  $\beta$ -Naphtochinon zu  $\beta$ -Dinaphtyldihydrochinon oxydirt worden sein, was angesichts des sehr leichten Ueberganges des  $\beta$ -Naphtochinons in Dichinon nicht unmöglich erscheint.

Anfangs dachten wir daran, dass das Dichinon direct aus dem  $\beta$ -Naphtochinon entstanden sein könne; ein directer Versuch hat das Gegentheil erwiesen; unter den von uns eingehaltenen Bedingungen geht jenes Hydrochinon nicht in ein Dichinon über. Auch die Möglichkeit, dass das von uns angewandte  $\beta$ -Naphtochinon grössere Mengen von Dichinon enthalten hat, ist ausgeschlossen; wir haben die Versuche mit ganz reinem  $\beta$ -Naphtochinon wiederholt und dieselben Resultate erhalten <sup>2)</sup>).

Bei der Darstellung der  $\alpha$ -Naphtochinonhydrazide traten ähnliche Erscheinungen auf; aus den essigsauren Laugen konnte mit Eisenchlorid ein brauner krystallinischer Körper in geringer Menge ausgefällt werden. Wahrscheinlich liegt hier ein  $\alpha$ -Dinaphtyldichinon vor.

## 526. Th. Zincke: Untersuchungen über $\beta$ -Naphtochinon. I.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 14. August.)

Vor einiger Zeit habe ich aus dem Anilid des  $\beta$ -Naphtochinons durch Einwirkung von salpetriger Säure einen in rothen Nadeln krystallisirenden Körper dargestellt, dessen Zusammensetzung durch  $C_{16}H_{10}N_2O_3$  oder wahrscheinlicher durch  $C_{32}H_{18}N_4O_6$  ausgedrückt werden muss <sup>3)</sup>. Derselbe zeigt gegen Alkali ein bemerkenswerthes Verhalten, er geht zunächst in Lösung, dann aber scheidet sich sofort eine intensiv gelbe, sehr beständige, in Alkali unlösliche Verbindung aus. Die Beziehungen dieser letzteren zu dem Nitroso-derivat konnten nicht festgestellt werden, auch dann nicht, als Parallel-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 786.

<sup>2)</sup> Aus 1 Theil  $\beta$ -Naphtochinon und 1 Theil Tolyldiazinchlorhydrat wurden 0.8 Theile  $\beta$ -Naphtochinonhydrazid in 0.3 Theilen Dichinon erhalten.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 286 und 1972.