

Silberfläche erhalten blieb, und nachdem nun auf diesen Platten die besonders deutlich auftretenden Farben roth und violett erzeugt waren, wurden die Silberplatten in Salpetersäure gelöst. Hierbei lösten sich die Farben in Form dünner, meist von geraden Linien begrenzter Plättchen ab und zwar das rothe Chlorsilber ebenso wie das violette mit unveränderter Farbe. Diese rothen und violetten Plättchen zeigten im durchfallenden und im reflectirten Lichte dieselbe Farbe. Hierdurch ist bewiesen, dass die Farben durch stehende Interferenzwellen erzeugt werden und zwar wird die Interferenz in derselben Weise wie bei den Farben dünner Blättchen durch die auffallenden und reflectirten Lichtwellen bewirkt.

Das nicht vom Lichte gefärbte Silberchlorür hat nach dem Ablösen von der Silberplatte durch Salpetersäure die Structur von gelben Plättchen. — Das Ablösen der Farben mit Salpetersäure ermöglicht somit deren Reindarstellung zum Zweck der Analyse.

Crone a/B., im Juni 1888.

#### 413. Th. Zincke und H. Thelen: Ueber Phenylhydrazinderivate des Oxynapthochinons. II.

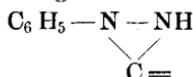
[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 30. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie wir in diesen Berichten XVII, 1809 mitgetheilt haben, wirkt Phenylhydrazin in der Weise auf Oxynapthochinon ein, dass der Rest  $N_2HC_6H_5$  an Stelle von Sauerstoff in das eine Carbonyl eintritt und glaubten wir, von der Formel  $NH_2-NH-C_6H_5$  für das Phenylhydrazin<sup>1)</sup> ausgehend, der entstehenden Verbindung die

Formel:  $C_{10}H_5 \left\{ \begin{array}{l} N-NH-C_6H_5 \ (\alpha) \\ OH \ (\beta) \\ O \ (\alpha) \end{array} \right.$  geben zu dürfen.

Gegen diese Auffassung hat bald darauf E. Fischer<sup>2)</sup> Bedenken erhoben, indem er geltend machte, dass viele Beobachtungen dafür sprächen, dass die Verbindungen des Phenylhydrazins mit den Aldehyden und Ketonen allgemein nach der Formel:



<sup>1)</sup> Die zweite früher erwähnte Formel berücksichtigen wir nicht weiter.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2841.

zusammengesetzt seien; eine Ansicht, welche aber später wieder fallen gelassen wurde.

Auch wir haben eine derartige Constitution nicht ohne Weiteres für unmöglich gehalten und deshalb Versuche mit secundären Hydrazinen angestellt, um die Richtigkeit unserer Ansicht zu prüfen; die erhaltenen Resultate waren wenig erfreulich und sind die Versuche später auch nicht fortgeführt worden, da uns die von Zincke und Bindewald<sup>1)</sup> inzwischen bei dem  $\alpha$ -Naphtochinon gemachten Beobachtungen als ausreichende Beweise für unsere Meinung erscheinen konnten.

Aus dem  $\alpha$ -Naphtochinon entsteht, wie die Genannten fanden, durch Einwirkung von Phenylhydrazin das Benzolazo- $\alpha$ -Naphtol,  $C_{10}H_6 \left\{ \begin{array}{l} N=N-C_6H_5 \\ OH \end{array} \right.$ , eine Bildungsweise, welche leicht verständlich wird, wenn man als Zwischenproduct die Verbindung  $C_{10}H_6 \left\{ \begin{array}{l} N-NH-C_6H_5 \\ O \end{array} \right.$  annimmt, nicht aber, wenn als erstes Product  $C_{10}H_6 \left\{ \begin{array}{l} NH \\ | \\ N-C_6H_5 \\ O \end{array} \right.$  entsteht.

Bei einem analogen Verlauf der Reaction hätte sich dann allerdings aus dem Oxynaphtochinon eine Dioxyazoverbindung von der Formel:  $C_{10}H_5 \left\{ \begin{array}{l} N=NC_6H_5 (\alpha) \\ OH (\beta) \\ OH (\alpha) \end{array} \right.$  bilden sollen, was augenscheinlich nicht der Fall ist, da es in keiner Weise möglich war, zwei Hydroxylgruppen in der Verbindung nachzuweisen.

Eine Erklärung für dieses abweichende Verhalten ist leicht zu geben; die durch Wanderung des einen Wasserstoffatoms sich bildende, oben erwähnte Dioxyazoverbindung ist als solche gewiss nicht beständig, sie wird vielmehr in die Verbindung  $C_{10}H_5 \left\{ \begin{array}{l} N-NH-C_6H_5 \\ O (\beta) \\ OH (\alpha) \end{array} \right.$  übergehen, in derselben Weise wie sich das Benzolazo- $\beta$ -Naphtol  $C_{10}H_6 \left\{ \begin{array}{l} N=NC_6H_5 (\alpha) \\ OH (\beta) \end{array} \right.$  in die isomere Hydrazinverbindung  $C_{10}H_6 \left\{ \begin{array}{l} N-NH-C_6H_5 (\alpha) \\ O (\beta) \end{array} \right.$  umwandelt<sup>2)</sup>.

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

<sup>2)</sup> Die Richtigkeit dieser Auffassung des Benzolazo- $\beta$ -Naphtols als  $\beta$ -Naphtochinonhydrazid, welche ich schon vor längerer Zeit (diese Berichte XVII, 3032) dargelegt habe, ist neuerdings von Weinberg (diese Berichte XX, 3172) in Zweifel gezogen worden. Letzterer hat aus der Azoverbindung einen Aethyläther darstellen können, macht aber über die

Ist nun die Verbindung  $C_{10}H_5$   $\left\{ \begin{array}{l} N-NHC_6H_5 \ (\alpha) \\ O \ (\beta) \\ OH \ (\alpha) \end{array} \right.$  beständig, so

wird man das von uns aus Oxynaphtochinon dargestellte Hydrazid durch jene Formel ausdrücken müssen; im Hinblick auf die bei  $\beta$ -Naphtochinonderivaten vielfach gemachten Erfahrungen erscheint eine Beständigkeit indessen wenig wahrscheinlich, die Verbindung wird in ein  $\alpha$ -Naphtochinonderivat übergehen, in

$C_{10}H_5$   $\left\{ \begin{array}{l} N-NHC_6H_5 \ (\alpha) \\ OH \ (\beta) \\ O \ (\alpha) \end{array} \right.$  und somit, trotz der angenommenen Wand-

erung des Wasserstoffatoms dieselbe Verbindung erhalten, als wenn einfach Reaction zwischen einer Carbonylgruppe und der Amidogruppe des Phenylhydrazins stattgefunden hätte.

Das Phenylhydrazid des Oxynaphtochinons reagirt, wie wir gezeigt haben, sehr leicht mit Benzaldehyd, die entstehende Verbindung ist nach der Formel  $C_{39}H_{28}N_4O_4$  zusammengesetzt und verläuft die Reaction demnach in der Weise, dass 1 Mol. des Benzaldehyds unter Austritt von 1 Mol. Wasser sich mit 2 Mol. des Hydrazids verbindet. Dem Benzaldehyd ähnlich verhalten sich Acetaldehyd und Aceton, so dass wahrscheinlich alle Verbindungen, welche CO enthalten, in obiger Weise mit dem Hydrazid zu reagieren vermögen.

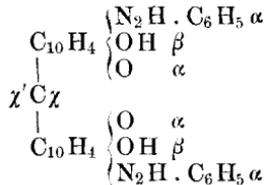
Eigenschaften und die Ausbeute in der betreffenden Notiz keine Mittheilung. Ich selbst habe bei der Untersuchung jenes Azonaphtols die Bildung eines Aethers nicht constatiren können, halte dieselbe aber für durchaus möglich, da das Benzolazo- $\beta$ -Naphtol unter gewissen Verhältnissen als solches und nicht wie gewöhnlich als Hydrazid wird reagieren können. Bei den von Jacobson (diese Berichte XXI, 414) ausgeführten Versuchen wird man ebenfalls einen derartigen Uebergang anzunehmen haben.

Die Bildung eines Hydrazides an Stelle einer Azoverbindung ist übrigens in neuerer Zeit mehrfach beobachtet worden und steht jene Reaction nicht mehr vereinzelt da (Japp & Klingemann; R. Meyer). Dass dieselbe immer eintritt, wenn die Möglichkeit der Bildung eines Hydrazids gegeben ist, scheint nach den Versuchen von Claisen und Beyer (diese Berichte XXI, 1697) nicht der Fall zu sein, man müsste denn annehmen, dass bei den von jenen Chemikern ausgeführten Condensationen zunächst die Azoform sich zurückgebildet hätte.

Umgekehrt kann durch Einwirkung eines Hydrazins eine wirkliche Azoverbindung entstehen, wie bei dem  $\alpha$ -Naphtochinon gezeigt wurde (Zincke und Bindewald, diese Berichte XVII, 3926); auch für diese Verbindung — das gewöhnliche Benzolazo- $\alpha$ -Naphtol — habe ich sofort die Möglichkeit der Existenz von zwei Formen (Azoform und Hydrazidform) betont. Auf diesem Wege sind aber bis jetzt nur wenig Azoverbindungen erhalten worden; hierher zu rechnen ist wahrscheinlich das Tartrazin.

Th. Zincke.

Die beiden Wasserstoffatome, welche als Wasser bei jener Reaction austreten, stammen übrigens nicht, wie wir anfangs vermutheten, aus dem Hydrazinrest, sondern aus dem Oxynaphtochinon; und ist es jedenfalls das eine in dem Chinonring noch vorhandene Wasserstoffatom, welches in Reaction tritt. Die entstehenden Verbindungen können daher allgemein durch die Formel:

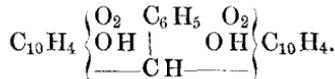


ausgedrückt werden.

Dass diese Formel die richtige ist, ergibt sich ganz einfach daraus, dass das Oxynaphtochinon ebenfalls mit Benzaldehyd reagirt und die dabei entstehende Verbindung dann mit Phenylhydrazin das in unserer ersten Mittheilung beschriebene Derivat giebt.

Das Condensationsproduct aus Oxynaphtochinon und Benzaldehyd bezeichnet man am besten als Benzal-dis-oxynaphtochinon; wir haben dasselbe untersucht und zugleich zur Ergänzung unserer ersten Versuche die Einwirkung von Acetaldehyd und Aceton auf das Hydrazid einer Prüfung unterworfen.

Benzal-dis-oxynaphtochinon,



Diese Verbindung erhält man leicht durch Erhitzen von 1 Theil Oxynaphtochinon mit 1 Theil Benzaldehyd und 2—3 Theilen Alkohol während einiger Stunden auf 100°. Zur Reinigung zieht man das Reactionsproduct wiederholt mit heissem Alkohol aus, wobei eine geringe Menge kleiner rother Nadelchen zurückbleibt<sup>1)</sup>. Die vereinigten alkoholischen Filtrate werden mit Natronlauge versetzt, wobei sich das Natriumsalz der Verbindung ausscheidet; durch Auskochen oder Auswaschen mit heissem Alkohol wird es von dem stets noch vorhandenen Natriumsalz des Oxynaphtochinons befreit und dann durch Säure zersetzt.

Die Verbindung ist in Alkohol, Eisessig, Aether, Chloroform, Benzol leicht löslich, in Benzin kaum löslich; zum Umkrystallisiren

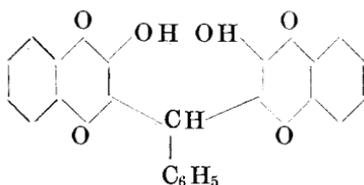
<sup>1)</sup> Wie Versuche von Schoch (Inaugural-Dissertation Marburg 1888) gezeigt haben, liegt in diesen Nadeln das Anhydrid der obigen Verbindung vor.

eignet sich am besten verdünnte Essigsäure oder ein Gemisch von Benzol und Benzin.

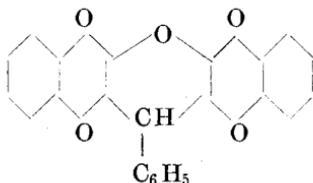
Hellgelbe, kleine Nadeln, welche bei 200° sich dunkler färben und bei 211—214° unter Schwarzwerden schmelzen 1):

	Berechnet	Gefunden	
C	74.31	73.82	74.08 pCt.
H	3.67	3.73	3.96 »

Ueber die Constitution dieser Verbindung kann man nicht im Zweifel sein; die Condensation findet jedenfalls in dem Chinonring statt, in welchem nur noch ein  $\beta$ -Wasserstoffatom vorhanden ist, so dass die Constitution durch die folgende Formel ausgedrückt werden muss:



Aus dieser Formel ergibt sich dann ohne Weiteres für das oben erwähnte Anhydrid der Ausdruck:



Claisen 2), welcher ähnliche Condensationen mit dem  $\beta$ -Naphthol ausgeführt hat, erhielt stets sofort das Anhydrid, die Dihydroxylverbindung konnte er nicht beobachten. Danach will es scheinen, als ob die Anhydridbildung bei derartigen Derivaten leichter in der  $\alpha\alpha$ -Stellung vor sich ginge als in der  $\beta\beta$ -Stellung. In dem Derivat aus  $\beta$ -Naphthol darf man gewiss die erstere voraussetzen, in dem aus Oxynaphthochinon kann dagegen nur die  $\beta\beta$ -Stellung vorhanden sein.

Ob sich auch hier wie bei dem  $\beta$ -Naphthol zunächst ein Acetal bildet, können wir nicht entscheiden, da besondere Versuche in dieser Richtung nicht angestellt wurden.

Wird eine alkoholische Lösung des Benzal-dis-oxynaphthochinons mit Phenylhydrazin erwärmt, so scheidet sich sehr bald ein tiefrother krystallinischer Niederschlag aus, welcher in Zusammen-

1) Schoch, welcher die Verbindung völlig rein in Händen hatte, fand den Schmelzpunkt bei 211—212°.

2) Ann. Chem. Pharm. 237, 261.

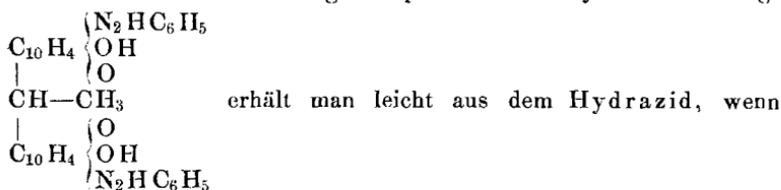
setzung und Eigenschaften mit der aus dem Hydrazid des Oxynaphtochinons erhaltenen Verbindung durchaus übereinstimmte.

	Berechnet	Gefunden
C	75.97	75.77 pCt.
H	4.54	4.90 »

Ueber die Constitution dieser Verbindung kann hiernach kein Zweifel herrschen.

#### Acetaldehyd und Oxynaphtochinonhydrazid.

Die der Benzalverbindung entsprechende Aethylidenverbindung:



dasselbe mit Alkohol und Acetaldehyd einige Stunden auf 100° erhitzt wird. Zur Reinigung löst man das entstehende Product in alkoholischem Kali, fällt mit etwas Essigsäure aus und krystallisirt aus Chloroform oder auch aus Anilin um.

Die Verbindung bildet kleine dunkelrothe Nadelchen, die in Alkohol kaum, in heissem Benzol und heisser Essigsäure schwer löslich sind. Bei 250° wird sie dunkel, bei 258° fast schwarz und schmilzt dann unter starkem Aufschäumen.

	Berechnet	Gefunden
C	73.65	73.32 pCt.
H	4.69	4.93 »
N	10.10	10.31 »

#### Aceton und Oxynaphtochinonhydrazid.

Die Einwirkung von Aceton verläuft weniger leicht wie die der beiden Aldehyde; erhitzt man mit überschüssigem Aceton einige Stunden auf 100°, so bleibt stets noch ein grosser Theil des Hydrazids unverändert.

Zur Reinigung wird ähnlich verfahren, wie bei der Aldehydverbindung und zuletzt aus Chloroform umkrystallisirt.

Kleine rothgelbe Nadelchen, welche bei 210° sich dunkelroth färben und bei 245—250° unter Aufschäumen zu einer dunkeln Flüssigkeit schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	9.86	10.26 pCt.

In wässrigem Alkali ist die Verbindung unlöslich; in alkoholischem löst sie sich leicht.

Die Bildung eines Anhydrides wurde weder bei dieser noch bei den Aldehydverbindungen beobachtet.