

Letzteres wurde aus der Chloroformlösung in oben angegebener Weise isolirt und durch Dampfdestillation<sup>1)</sup> gereinigt; es wog 0.5 g.

Im Rückstand blieb eine braunschwarze harzige Masse, welche abfiltrirt und durch wiederholte Behandlung mit heissem Alkohol und mit heissem Eisessig vom Harz befreit wurde. Es gelang aber nicht, diese stets als gelbbraune, pulvrige, nicht deutlich krystallinische Masse in einen für die Analyse geeigneten Zustand überzuführen; durch Reduction scheint sie in *p*-Phenylendiamin, durch rauchende Salpetersäure in Tri- oder Tetranitrobenzol (?) überzugehen. Vielleicht ist resp. enthält sie *p*-Nitronitrosobenzol.

Der Versuch über die Einwirkung des Stickoxyds auf Nitrosobenzol, welcher des öfteren wiederholt wurde, ergab in manchen Fällen 70 pCt. der Theorie an Diazoniumnitrat.

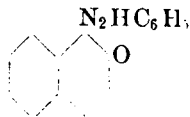
Herrn Dr. Meyenberg danke ich herzlich für seine werthvolle Unterstützung<sup>2)</sup>.

Zürich. Analytisch-chemisches Laboratorium des eidgenössischen Polytechnicums.

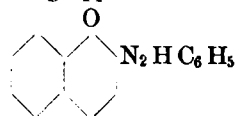
## 90. Eug. Bamberger: Ueber die Einwirkung von Alphenylhydrazinen auf $\beta$ -Naphtochinon.

(Eingegangen am 8. März.)

Nach den bekannten Untersuchungen von Zincke und Bindewald<sup>3)</sup> sind die aus  $\alpha$ -Naphтол und Diazobenzol einerseits, aus  $\alpha$ -Naphtochinon und Phenylhydrazin andererseits entstehenden Körper identisch, die entsprechenden mittels  $\beta$ -Naphтол hergestellten aber isomer. Die Genannten erblicken die Ursache dieser Isomerie in einer Ortsverschiedenheit der Phenylhydrazidogruppe:



Aus  $\beta$ -Naphтол  
+ Diazobenzol  
(»Benzolazo- $\beta$ -naphтол«)



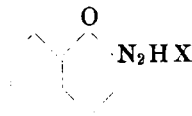
Aus  $\beta$ -Naphtochinon  
+ Phenylhydrazin  
(» $\beta$ -Naphtochinonhydrazid«)

<sup>1)</sup> Nach dem Nitrosobenzol geht eine im Condenswasser gelöste Substanz von nitrophenolartigen Eigenschaften über — aber in so minimaler Menge, dass von ihrer Untersuchung Abstand genommen werden musste.

<sup>2)</sup> Die Erzeugung von Nitrosobenzol aus Quecksilberphenyl und Stickstoffdioxyd ist sehr ähnlich der Baeyer'schen, mittels Nitrosylbromid bewirkten Synthese (diese Berichte 7, 1638), dürfte aber den Vorzug grösserer Ausbeute besitzen, da Baeyer das Nitrosobenzol nur in Form von Lösungen erhielt und auf seine Gegenwart nur aus den Reactionen der letzteren schloss.

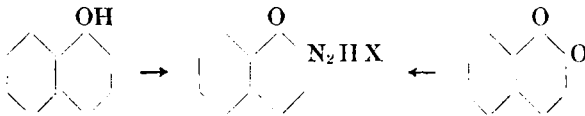
<sup>3)</sup> Diese Berichte 17, 3026.

Die unlängst aus  $\alpha$ -Naphthol von mir dargestellten Orthoazofarbstoffe<sup>1)</sup>



ermöglichten es, die Berechtigung jener von vornherein einleuchtenden Hypothese durch den Versuch zu entscheiden: man brauchte nur diejenigen Alkylhydrazine, deren correspondirende Diazoniumsalze zur Darstellung der Ortho- $\alpha$ -naphtholderivate gedient hatten, mittels  $\beta$ -Naphthochinon in Farbstoffe zu verwandeln und diese mit den aus  $\alpha$ -Naphthol gewonnenen zu vergleichen; die Identität durfte als Beweis für die Richtigkeit der Zincke-Bindewald'schen Ansicht gelten.

Ich liess daher auf  $\beta$ -Naphthochinon einwirken: *p*-Nitrophenyl-, *p*-Nitroorthotolyl- und *o*-Nitrophenyl-Hydrazin und erhielt in der That Farbstoffe, welche sich mit den früher aus  $\alpha$ -Naphthol einerseits und den Diazoverbindungen des *p*-Nitranilins, *p*-Nitro-*o*-toluidins, *o*-Nitroanilins andererseits erhaltenen identisch erwiesen:



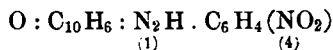
Die eingangs erwähnte Isomerie des »Benzolazo- $\beta$ -naphthols« und des » $\beta$ -Naphthochinonhydrazids« ist damit auf neuem Wege auf die von Zincke und Bindewald angegebene Ursache zurückgeführt<sup>2)</sup>.

In präparativer Beziehung ist es erwähnenswerth, dass die Orthoazofarbstoffe des  $\alpha$ -Naphthols sehr viel bequemer aus  $\beta$ -Naphthochinon und Hydrazinen als aus  $\alpha$ -Naphthol und Diazoniumsalzen darzustellen sind.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 849, 853, 1889.

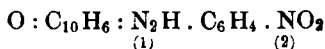
<sup>2)</sup> Der Beweis, dass das  $\beta$ -Sauerstoffatom des 1.2-Naphthochinons bei der Einwirkung des Phenylhydrazins substituiert wird, ist insofern nicht streng, als meine Versuche durchgängig mit nitrirten Phenylhydrazinen durchgeführt werden (was durch die Thatsache geboten war, dass bisher Ortho- $\alpha$ -naphtholfarbstoffe auch nur mittels nitrirter Diazoniumsalze erhalten worden sind). Es ist aber wahrscheinlich, dass der Ort der Substitution bei Anwendung der verschiedenen Alkylhydrazine derselbe ist.

Nachträglich: Hr. Prof. Zincke hatte die Güte, mich darauf aufmerksam zu machen, dass er mit Rathgen vor längerer Zeit auf anderem Wege, nämlich durch Reduction der Isomeren, zum gleichen Resultat gelangt sei (s. diese Berichte 19, 2482).

*β-Naphtochinon und p-Nitrophenylhydrazin*<sup>1)</sup>.

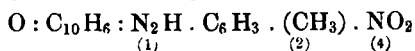
scheiden, wenn sie in kalter eisessigsaurer Lösung in äquimolekularem Verhältniss vermischt werden, sofort unter beträchtlicher Selbsterwärmung einen Farbstoff ab, welcher nur abgesaugt und mit wenig Eisessig gewaschen zu werden braucht, um chemisch rein zu sein, (Schmp. 235—236°). Er erwies sich in jeder Beziehung identisch mit dem früher aus  $\alpha$ -Naphtol und *p*-Nitrodiazobenzol erhaltenen. Die Mutterlaugen enthalten ausser diesem keinen anderen (isomeren) Farbstoff.

Analyse: Ber. Procente: N 14.33,  
Gef.       »       » 14.34.

*β-Naphtochinon und o-Nitrophenylhydrazin*,

ergeben, unter gleichen Bedingungen zur Reaction gebracht, als einziges (Farbstoff-) Reactionsproduct den von Bamberger und Meimberg<sup>3)</sup> aus  $\alpha$ -Naphtol und *o*-Nitrodiazobenzolmethylester erhaltenen Körper, welcher langsam erhitzt bei 216°, schnell erhitzt bei 218° schmilzt. Bei allmählicher Abkühlung scheidet er sich in prachtvoll bronze-glänzenden, dunkelgrünen Blättchen oder flachen Nadeln ab, bei raschem Erkalten zeigen die Krystalle braunrothe Farbe mit intensiv grünem Reflex.

Analyse: Ber. Procente: C 65.53, H 3.75  
Gef.       »       » 65.04, » 3.74.

*β-Naphtochinon und p-Nitroorthotolylhydrazin*,

vereinigen sich momentan zu dem früher aus  $\alpha$ -Naphtol erhaltenen Orthofarbstoff<sup>4)</sup>. Ob sich in den Mutterlaugen Dinaphtyldihydrochinon findet, wurde hier ebensowenig wie bei den oben erwähnten Versuchen festgestellt, da diese Frage mit dem Zweck vorliegender Arbeit nichts zu thun hat. Der Farbstoff schmilzt bei etwa 245° ohne Zersetzung.

Analyse: Ber. Procente N 13.68.  
Gef.       »       » 14.30.

<sup>1)</sup> Die Orthoazofarbstoffe werden in dieser Mittheilung als Chinonderivate formulirt, da die Berechtigung dieser Auffassung in neuester Zeit (vgl. besonders die kryoskopischen Arbeiten von Auwers) sehr an Terrain gewonnen hat.

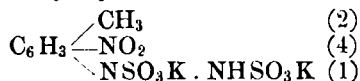
<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 849.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 1890.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 28, 853.

Da das zu diesem Versuch benützte *p*-Nitroorthotolyhydrazin nicht bekannt ist, so sei bemerkt, dass es nach der von Bamberger und Kraus<sup>1)</sup> zur Darstellung von *p*-Nitrophenylhydrazin benutzten Methode unschwer zu erhalten ist. Die Lösung des diazotirten *p*-Nitroorthotoluidins<sup>2)</sup> scheidet auf Zusatz von Kaliumsulfit einen dicken Krystallbrei von

*p*-Nitro-*o*-tolyhydrazindisulfonsaurem Kalium,

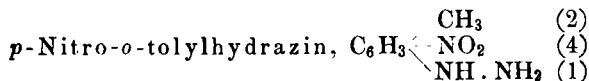


ab, welches dem in der citirten Abhandlung beschriebenen Homologen täuschend ähnlich ist. Aus erkaltendem Wasser krystallisirt es in glänzenden, hellschwefelgelben Nadelchen.

Analyse: Ber. Procente: S 15.88.

Gef. » » 15.81.

Erwärmt man es auf dem Wasserbad mit starker Salzsäure, so löst es sich zunächst auf, um alsbald einen Krystallbrei abzusecheiden, welcher filtrirt wird, nachdem er tricotfarbig gelb geworden ist (nach 15—20 Min.). Durch Auflösen in wenig Wasser und Zufügen von Natriumacetat erhält man das freie



als steifes Krystallmagma. Man krystallisirt aus siedendem Alkohol (Thierkohle) oder Xylol um, welches selbst kochend nur schwierig löst; je nach der Schnelligkeit der Abscheidung erhält man hell goldgelbe, baumförmig verzweigte, oder aber compactere, orangefelbe, intensiv violett leuchtende Nadeln. Schmp. 179—180° (Sintern beginnt bei 177°).

Analyse: Ber. Procente C 50.30, H 5.40, N 25.15.

Gef. » » 50.38, » 5.78, » 25.15.

Zürich, Chem.-analyt. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1834.

<sup>2)</sup> Dessen Schmelzpunkt übrigens etwas höher liegt, als in der Literatur angegeben wird, nämlich bei 130°.