

582. Herbert Teichner und Hugo Weil: Notiz über eine einfache Darstellung von 2-Oxy-1.4-naphtochinon.

(Eingeg. am 16. August 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

Das Oxynaphtochinon ist bisher nur auf ziemlich umständlichem Wege dargestellt worden¹⁾. Wir haben gefunden, dass es sich auf recht einfache Weise aus β -Naphtochinon erhalten lässt, wenn man dieses mit einer Mischung von Wasserstoffsperoxyd und Natronlauge oxydirt. Das Wasserstoffsperoxyd muss in ziemlich erheblichem Ueberschusse vorhanden sein, da sonst die zersetzende Wirkung der Natronlauge auf das β -Naphtochinon der oxydierenden Wirkung des Wasserstoffsperoxydes vorausläuft. Man reibt z. B. 1.6 g β -Naphtochinon mit wenig Wasser zu einem dünnen Brei und giebt nun zu der von aussen gekühlten Suspension das mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnte Gemisch von der 20-fachen Menge Wasserstoffsperoxyd (3 Gew.-Procente Wasserstoffsperoxyd) und 10 ccm Natronlauge 38° Bé. mit einem Male zu. Es bildet sich zunächst eine orangebraune Lösung, aus welcher sich manchmal sofort und oft auf Zusatz von weiterer concentrirter Natronlauge schöne rothe Krystalle mit metallischem Oberflächenreflex ausscheiden, die nichts anderes sind als 2-Oxy-1.4-naphtochinonnatrium. Das daraus hergestellte 2-Oxy-1.4-naphtochinon schmolz bei 190° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

- 0.131 g Sbst.: 0.333 g CO₂, 0.0401 g H₂O.
- C₁₀H₅O₂.OH. Ber. C 68.96, H 3.45.
- Gef. » 69.11, » 3.40.

In ganz ähnlicher Weise lässt sich die Oxydation des 1.2-naphtochinon-6-sulfosauren Natriums zu dem entsprechenden 2-oxy-1.4-naphtochinon-6-sulfosauren Natrium bewirken. Letzteres scheidet sich erst auf Zusatz von Kochsalz aus und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in schönen, rothen Nadeln erhalten.

Völlig verschieden davon waren dagegen die Erscheinungen, welche bei gleicher Behandlung des 1.2-naphtochinon-3.6-disulfosauren Natriums (Chinon des γ -R₂-Salzes) auftraten. Die Lösung durchlief eine Reihe von Farben und wurde schliesslich sattgelb. Es scheint, dass die 3-ständige Sulfogruppe die in den vorhergehenden Fällen eintretende Umlagerung des 1.2 Chinons in ein 1.4-Chinon verhindert und dass die gelbe Substanz [es lassen sich durch Zusatz von Kochsalz mini-

¹⁾ Martius, Griess, Ann. d. Chem. 134, 377; Graebe, Ludwig, Ann. d. Chem. 154, 321; Liebermann, Jacobson, Ann. d. Chem. 211, 80; Diel, Merz, diese Berichte 11, 1315 [1878]; Baltzer, diese Berichte 14, 1900 [1881]; Korn, diese Berichte 17, 3021 [1884] u. a. m.; D. R.-P. No. 100703.

male Mengen einer gelben Substanz ausscheiden, welche sich in Alkalien mit tiefgelber Farbe löst und auf Zusatz von Säuren farblos wird] ein Product darstellt, welches durch Zersetzung des wohl primär gebildeten 1.2-Oxynaphtochinonderivates durch das Alkali entstanden ist.

München, Chem. Lab. von H. Weil.

583. Herbert Teichner: Zur Constitution der Oxyazokörper.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. October 1905.)

Die Formulirung der *o*-Oxyazokörper als Chinonhydrazone ist in letzter Zeit durch eine Reihe von Abhandlungen¹⁾ wieder zweifelhaft geworden.

Bei Betrachtung der allgemeinen Eigenschaften dieser Körper fällt es auf, dass den Azofarbstoffen aus β -Naphthol die leichte Veränderlichkeit der wirklichen β -Naphthochinonderivate vollkommen abgeht. Das in der voranstehenden Mittheilung geschilderte abweichende Verhalten der 1.2-Naphthochinon-3.6-disulfosäure (im Folgenden kurz »R«-Chinon genannt) veranlasste mich zu prüfen, ob vielleicht in diesem Falle auch die Einwirkung von Phenylhydrazin zu Reactionsproducten führen würde, welche sich von den bisher studirten Abkömmlingen des β -Naphthochinons unterscheiden. Diese Erwartung hat sich in der That bestätigt. Es findet bei der Einwirkung des Phenylhydrazins in wässrig-alkoholischer Lösung stets zunächst eine starke Gasentwicklung statt, und man erhält in der Hauptsache das Phenylhydrazinsalz der 1.2-Dioxynaphthalin-3.6-disulfosäure. Unter geeigneten Bedingungen bildet sich jedoch daneben und zwar in stets wechselnder, aber verhältnissmässig geringer Menge ein Hydrazin-Condensationsproduct, dessen ganzes Verhalten einen recht auffallenden Unterschied gegenüber dem aus »R«-Salz und diazotirtem Anilin dargestellten Farbstoff zeigt, sodass ich vermurthe, hier ein wahres Hydrazon in Händen zu haben.

Während der Farbstoff als ein kräftiges Ponceau bekannt ist, bildet das aus Phenylhydrazin und R-Chinon gewonnene Product

¹⁾ H. Goldschmidt, diese Berichte **24**, 2300 [1891]; **25**, 1324 [1892]; **38**, 1038 [1905]. G. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, 3. Aufl., 2. Bd., S. 71 ff. R. Nietzki, Chemie der organischen Farbstoffe, 4. Aufl., S. 31 ff. und S. 61. Liebermann, diese Berichte **16**, 2858 [1883]; Zincke, diese Berichte **17**, 3032 [1884]; **21**, 3026 [1888] etc., u. a. m.