

daß mit dem durch Abdestillieren erhaltenen Rückstand nichts anzufangen war. Durch Alkohol konnten bei 6-maliger Extraktion etwa 3 g ausgezogen werden. Damit war die Aufnahmefähigkeit des Alkohols für den Körper aber noch nicht erschöpft, vielmehr scheint der Farbstoff in Alkohol etwas löslich zu sein. Man hatte aber den Eindruck, daß im Anfang mehr gelöst wird als nachher. Nach 6-maliger Extraktion mit 150 ccm Alkohol von Zimmer-Temperatur hinterblieben nach dem Trocknen 6.5 g alkohol-schwer-löslicher Farbstoff, der sich mit intensiv blauer Farbe in Alkali löste und mit Säure einen Umschlag in rot gab, wobei feine, dunkelrote Partikelchen ausflockten.

Da diese Farbstoff-Fraktion nicht umkrystallisiert werden konnte, führten wir eine Aschen-Bestimmung und einige Analysen nach verschiedenen Bedingungen des Trocknens aus. Es zeigte sich, daß der Körper nur 0.4 % Asche hat. Eine C-H-Bestimmung einer bei 106° 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stdn. getrockneten Probe ergab folgendes Resultat:

0.1778 g Subst.: 0.4114 g CO<sub>2</sub>, 0.0634 g H<sub>2</sub>O. — Gef. C 63.12, H 3.99.

Substanz, die im Exsiccator über Phosphorpentoxyd (ohne Erhitzen) getrocknet war, ergab:

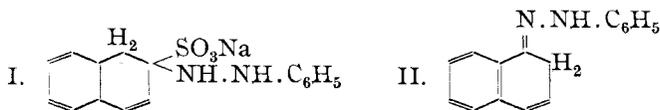
0.1463 g Subst.: 0.3372 g CO<sub>2</sub>, 0.0565 g H<sub>2</sub>O. — Gef. C 62.88, H 4.32.

Nach diesen Analysen ließ sich bisher eine Formel nicht errechnen. Es sollen daher erst weitere Reinigungsversuche und eventuell Spaltungen versucht werden.

### 367. Walter Fuchs und Ferdinand Niszel: Über die Tautomerie der Phenole, X.<sup>1)</sup>: Phenyl-hydrazin und Naphthole der $\alpha$ -Reihe.

(Eingegangen am 8. August 1927.)

Naphthole geben mit schwefliger Säure bzw. Bisulfiten Additionsprodukte, die sich von Keton-Formen ableiten und recht reaktive Körper sind. Insbesondere vermögen diese Additionsprodukte mit Phenyl-hydrazin unter Wasser-Austritt zusammenzutreten, wobei Hydrazinverbindungen nach Art von I entstehen. Diese komplizierten Additionsprodukte können nun entweder als solche oder nach vorheriger Abspaltung des anorganischen Komplexes weiteren Schicksalen anheim fallen, im besonderen Hydrazo-Umlagerungen erleiden, welche dem schließlich erhaltenen Reaktionsprodukt das Gepräge aufdrücken.



Für die Naphthole der  $\beta$ -Reihe wurde in der vorangehenden Abhandlung gezeigt, daß hier die unbeständigen Hydrazokörper einer *o,o'*-diphenoiden Umlagerung zu Diaminen und weiterhin der Verwandlung in Carbazol-Derivate erliegen.

In der  $\alpha$ -Reihe ist der Reaktionsverlauf offenbar mannigfaltiger. Vor allem sind hier in manchen von uns schon früher beschriebenen Fällen, so beim 1.5-Dioxy-naphthalin<sup>2)</sup>, ferner auch beim 1.2-Dioxy-naphthalin<sup>3)</sup> auch

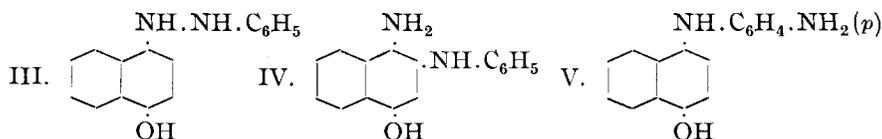
<sup>1)</sup> Vorangehende Abhandlung: B. 60, 209 [1927].

<sup>2)</sup> B. 55, 658 [1922].

<sup>3)</sup> B. 59, 2458 [1926].

echte Hydrazone im Sinne von II gefaßt worden. Beim 1.4-Dioxy-naphthalin; dessen Bisulfit-Additionsprodukt bereits behandelt wurde, kommt es nun bei der Einwirkung von Phenyl-hydrazin auf das Additionsprodukt zur Bildung des Hydrazokörpers III, ein Reaktionsverlauf, der in der vorliegenden Abhandlung als typisches Beispiel erörtert wird. Allein die Hydrazoverbindung III konnte nicht als solche gefaßt werden. Unter den Bedingungen der Reaktion kommt es vielmehr auch hier zu einer Umlagerung, die zweifelsohne einem der bekanntesten Typen von Hydrazo-Umlagerungen folgt. Aller Wahrscheinlichkeit nach handelt es sich hierbei um eine Semidin-Umlagerung, indem der ganze Stickstoffgehalt der Hydrazoverbindung unverändert bleibt, und die entstehende „Umlagerungsbase“ den Charakter eines primären Monamins trägt. Diese Base läßt sich dem Rohprodukt der Reaktion zwischen 1.4-Dioxy-naphthalin, schwefliger Säure bzw. Natriumbisulfit und Phenyl-hydrazin durch Alkali in einer Ausbeute bis zu 50% entziehen, ist in verd. Salzsäure löslich und insbesondere durch ein gut kristallisiertes Benzoylderivat charakterisierbar.

Für die Beurteilung der Konstitution der Umlagerungsbase ist wichtig, daß dieselbe auch auf einem anderen als dem eben angegebenen Wege zu gewinnen war. Wenn man  $\alpha$ -Naphthol mit diazotiertem Anilin kuppelt und den entstandenen Azokörper hernach in alkalischer Lösung reduziert, so läßt sich aus dieser alkalischen Lösung das gleiche Benzoylderivat gewinnen, wie aus dem Reaktionsprodukt des 1.4-Dioxy-naphthalins mit Phenyl-hydrazin-Bisulfit.



Speziell für die aus Benzolazo- $\alpha$ -naphthol hergestellte Benzoylverbindung war es um so naheliegender, die Wesensgleichheit mit dem Benzoylderivat der Verbindung III anzunehmen, als das fragliche Benzoylderivat den Schmp. 163<sup>0</sup> zeigte, während für das von Goldschmidt und Brubacher<sup>4)</sup> hergestellte Benzoyl-benzolhydrazo- $\alpha$ -naphthol der Schmp. 162<sup>0</sup> angegeben ist. Gleichwohl sind diese Verbindungen, wie der unmittelbare Vergleich ergab, nicht identisch. Die an Stelle des erwarteten Benzolhydrazo- $\alpha$ -naphthols erhaltene Umlagerungsbase lieferte vielmehr das gleiche Benzoylderivat wie das Reaktionsprodukt des 1.4-Dioxy-naphthalins, und ist auch ebenso wie dieses löslich in verd. Salzsäure.

Es könnte auffallend scheinen, daß die Umlagerung des Hydrazokörpers bereits in alkalischer Lösung eintritt. Daher sei auf einen ähnlichen Fall hingewiesen, den schon vor Jahren Meisenheimer und Witte<sup>5)</sup> aufgefunden haben. Danach erleidet das 2.2'-Hydrazo- bzw. -Azo-naphthalin beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge unerwarteterweise ebenfalls eine Umlagerung und geht in 2.2'-Diamino-1.1'-dinaphthyl über.

Für die Beurteilung der Konstitution der Umlagerungsbase stehen nun folgende Tatsachen zur Verfügung: Zunächst ist die Base auch in verd. Salzsäure löslich. Ferner war es nicht möglich, durch Einwirkung oxydierender

<sup>4)</sup> B. 24, 2314 [1891].

<sup>5)</sup> B. 36, 1156 [1903].

Agenzien zu einem Chinon zu gelangen. Insbesondere eine Base der Formel IV müßte leicht das wohlbekannte 2-Anilino- $\alpha$ -naphthochinon liefern. Endlich läßt sich die Umlagerungsbase in Form des Benzoylderivates durch Umsetzung mit salpetriger Säure in alkohol. Lösung der Hälfte ihres Stickstoffgehaltes berauben, indem sie in eine Verbindung übergeht, die offenbar 4-Anilino-1-naphthol ist. Aus all dem geht hervor, daß die Umlagerungsbase höchstwahrscheinlich die Konstitution V besitzt. Der endgültige Beweis hierfür wäre allerdings noch durch Synthese des 4-Anilino- $\alpha$ -naphthols zu erbringen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß Dioxy-1.4-naphthalin in Form seiner Bisulfit-Verbindung mit Phenyl-hydrazin zu dem Additionsprodukt einer Hydrazoverbindung zusammentritt, aus welcher schließlich durch *p*-Semidin-Umlagerung eine Verbindung hervorgeht, der sehr wahrscheinlich die Konstitution V zukommt.

Es sei noch bemerkt, daß sowohl die merkwürdigen Spaltungs-Erscheinungen der benzoilierten Oxy-hydrazokörper<sup>6)</sup>, wie auch die Erfahrungen über die Hydrazo-Umlagerungen<sup>7)</sup> noch vielen Raum für theoretisch bedeutsame experimentelle Arbeit zu bieten scheinen. Im übrigen wird die vorstehende Untersuchungsreihe infolge äußerer Umstände<sup>8)</sup> zurückgestellt. Als theoretisches Gesamtergebnis der veröffentlichten 10 Abhandlungen darf wohl die völlige Aufklärung der Sulfit-Reaktion der Phenole und Naphthole im weitesten Umfang gebucht werden. Auf einige andere theoretische Beziehungen, die aus den gesammelten Tatsachen abgeleitet werden können, soll noch zurückgekommen werden.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1.4-Dioxy-naphthalin und schwefligsaures Phenyl-hydrazin.

5 g Dioxy-naphthalin und 40 ccm „Reaktionslösung“ (bereitet aus 3.9 g Phenyl-hydrazin und 40 ccm Wasser durch Einleiten von schwefliger Säure bis zur klaren Lösung) wurden etwa 30 Stdn. am Wasserbade erhitzt. Es schied sich ein dunkles, öliges Produkt ab, welches abfiltriert wurde. Das Filtrat von diesem Produkt ergab bei der quantitativen Analyse<sup>9)</sup> den nahezu vollständigen Verbrauch des angewendeten Phenyl-hydrazins. Rund 20% desselben wurden in Form von Anilin, sowie Ammoniak wiedergefunden, die beide zu gleichen Teilen anwesend waren. Die durch diesen Befund sich verratende Oxydationsarbeit des Phenyl-hydrazins dürfte sowohl in der Oxydation von etwas Hydrochinon zu Chinon, wie auch in der Oxydation von etwas Hydrazokörper zu Azokörper bestanden haben.

Es ist noch zu erwähnen, daß die Mutterlauge eine Reaktion von Bucherer<sup>10)</sup> auf Hydrazo-sulfonsäuren gab, nämlich sich mit Kalilauge rotbraun färbte. Ferner sei bemerkt, daß die Reaktion auch mit Natriumbisulfit vorgenommen wurde, wobei völlig die gleichen Resultate erzielt wurden, wie bei dem hier im einzelnen beschriebenen Versuch.

<sup>6)</sup> vergl. v. Auwers, A. **360**, 11 [1908].

<sup>7)</sup> vergl. P. Jacobson, A. **428**, 76 [1922].

<sup>8)</sup> Durch meinen Eintritt in das Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr. Fuchs.

<sup>9)</sup> vergl. B. **60**, 209 [1927], und zwar S. 213.

<sup>10)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **79**, 393 [1909].

Das oben bereits erwähnte, dunkle, ölige Reaktionsprodukt enthält eine Base, welche als Umlagerungsprodukt des 4-Benzolhydrazo- $\alpha$ -naphthols anzusehen ist, und welche am besten als Benzoylderivat isoliert wird. Außerdem muß das Rohprodukt der Reaktion auch noch etwas Hydrazokörper oder Azokörper (4-Benzolazo- $\alpha$ -naphthol) enthalten haben; denn es lieferte bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in sehr schlechter Ausbeute 1.4-Amino-naphthol, sowie Anilin.

Durch Auflösen des Rohproduktes der Reaktion in Alkalilauge und Schütteln mit Benzoylchlorid nach Schotten und Baumann gewinnt man das Benzoylderivat der Umlagerungsbase, welches aus Alkohol als schwach rötliches Krystallpulver vom Schmp. 163° erhalten wird.

#### Darstellung des Benzoylderivates des 4-Benzolhydrazo- $\alpha$ -naphthols.

Diese Verbindung wurde von Goldschmidt und Brubacher hergestellt, indem der Azokörper mit Benzoylchlorid durch Kochen in benzolischer Lösung benzoiliert und dieses Benzoylderivat hernach mit Zinkstaub und Eisessig reduziert wurde. Zur Herstellung des Benzoylderivates des Azokörpers verfährt man nach unseren Erfahrungen besser so, daß man den in üblicher Weise bereiteten Farbstoff in alkalischer Lösung nach Schotten und Baumann unter energischem Schütteln benzoiliert. Man erhält so schnell in guter Ausbeute und Reinheit das Benzoyl-azonaphthol als gelbrote Verbindung vom Schmp. 116°.

Die Reduktion dieses Benzoylkörpers erfolgt besser als durch Zinkstaub und Essigsäure mit Hilfe von Aluminium-amalgam in alkohol. Lösung. Das Benzoylderivat des Hydrazokörpers gibt mit dem Benzoylderivat aus der Umkochung eine Schmelzpunkts-Depression und unterscheidet sich auch durch sein sonstiges Verhalten deutlich von diesem.

#### Darstellung der Umlagerungsbase, ausgehend vom Azo- $\alpha$ -naphthol.

Eine in üblicher Weise bereitete Benzoldiazoniumchlorid-Lösung wird mit  $\alpha$ -Naphthol in alkalischer Lösung gekuppelt und der ausfallende Farbstoff abgesaugt und ausgewaschen. Zur Reduktion löst man den Farbstoff in der 100-fachen Menge 10-proz. Natronlauge und fügt eine Mischung von 2 Tln. Zinkstaub und 1 Tl. Aluminium-Spänen allmählich hinzu. Die rote Lösung wird in einigen Minuten grün. Aus ihr isoliert man die Umlagerungsbase am besten, indem man nach erfolgter Filtration das Benzoylderivat nach Schotten und Baumann bereitet. Man erhält so die gleiche Verbindung wie sie auch bei der Umkochung gewonnen wurde; sie weist den Schmp. 163° auf und gibt mit dem Benzoylderivat der Umkochungsbase keine Depression.

3.145 mg Sbst. : 2.15 ccm N (24°, 745 mm) —  $C_{23}H_{18}O_2N_2$  (354). Ber. N 7.91. Gef. N 7.70.

Die grüne alkalische Reduktionslösung gibt beim Ansäuern einen Niederschlag, der bei Hinzufügung von überschüssiger Säure alsbald mit roter Farbe in die saure Lösung übergeht. Aus der sauren Lösung fällt Ammoniumcarbonat die Base in weißen Flocken, die äußerst empfindlich sind, da sie sich an der Luft violett bis schwarz färben. Die ätherische Lösung der Base ist rot und fluoresciert stark blau. Aus dieser Lösung läßt sich durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas ein ebenfalls leicht zersetzliches, hydro-

skopisches Chlorhydrat gewinnen, welches bei sofortiger Benzoylierung nach Schotten und Baumann wiederum die Verbindung vom Schmp. 163° liefert. Dieses Chlorhydrat gibt mit Natriumnitrit in Eisessig kein Chinon, ebensowenig übrigens auch das freie Amin mit Salpetersäure.

Umsetzung des Benzoylderivates der Umlagerungsbase  
mit salpetriger Säure.

Das Benzoylprodukt wird in Alkohol gelöst und salpetrige Säure, entwickelt aus Arsenik und Salpetersäure, im geringen Überschuß durchgeleitet. Nach Beendigung der Reaktion kocht man auf und filtriert. Es krystallisiert eine farblose Verbindung vom Schmp. 202°.

3.780 mg Sbst.: 1.495 ccm N (23°, 742 mm). —  $C_{23}H_{17}O_2N$  (339). Ber. N 4.13. Gef. N 4.40.

### 368. C. Hoffmeister: Zur Kenntnis des Hadromals.

(Eingegangen am 16. August 1927.)

Bekanntlich fand Czapek<sup>1)</sup> bei seinen Untersuchungen über die Ursache der bei verholzten Membranen auftretenden charakteristischen Rotfärbung durch Phloroglucin-Salzsäure einen neuen Körper, dem er den Namen „Hadromal“ gab. Nach den durch die Auffindung dieses physiologisch so interessanten Körpers im Holze veranlaßten weiteren Untersuchungen, vor allem von Grafe<sup>2)</sup> u. a., soll dieser Körper als solcher nicht für sich bestehen, sondern ein Gemenge von Vanillin, Methyl-furfurol und Brenzcatechin sein; es ist ihm in keiner Art gelungen das Czapeksche Hadromal als solches zu isolieren.

Bereits beim Erscheinen der oben angeführten Untersuchungen traten bei mir, der ich als Assistent Czapeks die Voruntersuchungen über das Hadromal damals durchführte und daher auch ganz genau mit der Isolation dieses Körpers vertraut war, begründete Zweifel über die vollkommene Stichthaltigkeit dieser voneinander so stark abweichenden Angaben auf. Tatsächlich ergab die Nachprüfung der Grafeschen Arbeit scheinbar das von ihm erlangte Resultat, was ja schließlich bei den von Grafe verwendeten, verhältnismäßig „groben“ Methoden mit Rücksicht auf die große Empfindlichkeit des zu erwartenden Körpers nicht weiter wundernehmen kann.

Mir handelte es sich nun vor allem darum, diese Frage einer Klärung zuzuführen. Dazu war es erforderlich, größere Mengen des von Czapek gewonnenen Körpers zu erhalten, um durch entsprechende Analysen die Existenz dieses Körpers zu erweisen.

Zunächst versuchte ich, das von Czapek eingeschlagene Verfahren im größeren Umfange durchzuführen; dies stieß bald auf außerordentliche Schwierigkeiten: der entstehende bzw. freiwerdende Körper wurde durch das ungleiche Erhitzen, durch das im Überschuß vorhandene Zinnchlorür usw. stets größtenteils rasch zersetzt, so daß ich diese Methode aufgeben mußte. Im allgemeinen ergab sich jedoch bereits jetzt eine vollkommene Übereinstimmung meiner Resultate mit denen Czapeks. Bei sehr vor-

<sup>1)</sup> F. Czapek, „Lotosberichte“ 1898, Nr. 7; Ztschr. physiol. Chem. 27, 141 [1899].

<sup>2)</sup> V. Grafe, Monatsh. Chem. 25, 987 ff.