

mit Wasser und erhält auf Zusatz von Salzsäure einen voluminösen Niederschlag von Phtalcumidsäure, der mehrmals mit Wasser ausgekocht wird, um ihn von anhaftendem Chlorkalium zu befreien. Die so gereinigte Säure wird einige Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, aus welchem sie in schönen farblosen Nadeln anschiesst; sie schmilzt unter Zersetzung bei 179° , indem sie sich bei dieser Temperatur in Wasser und Phtalcumid spaltet.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{17}H_{17}NO_3$	Gefunden
C	72.08	71.91 pCt.
H	6.01	6.52 »

Die Phtalcumidsäure ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig.

Ihre Salze sind mit Ausnahme der Blei-, Silber-, Quecksilber- und Kupferverbindung leicht löslich in Wasser. Das Ammoniumsalz hat die Eigenschaft, schon auf dem Wasserbade Ammoniak und Wasser abzugeben und sich in das Phtalcumid zurückzuverwandeln, das durch seinen Schmelzpunkt identificirt wurde.

Durch längeres Erhitzen mit alkoholischem Kali, sowie durch concentrirte Schwefelsäure wird die Phtalpsseudocumidsäure in Phtalsäure und Pseudocumidin gespalten.

425. Th. Zincke und H. Thelen: Ueber Phenylhydrazinderivate des Oxynaphtochinons.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 13. August.)

Im Anschluss an die Untersuchung über die Einwirkung primärer und sekundärer Amine auf die Chinone ist im hiesigen Institut eine Untersuchung über die Einwirkung von Hydrazinen auf die genannten Körper begonnen und hat der Eine von uns darüber bereits in einer vorläufigen Notiz berichtet ¹⁾.

Beendet ist jetzt die Untersuchung des Oxynaphtochinons und theilen wir die wichtigsten Resultate derselben in der Kürze mit.

Das Phenylhydrazin wirkt auf Oxynaphtochinon in anderer Weise ein wie Anilin; letzteres reagirt in essigsaurer Lösung, es

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1563.

ersetzt dann die Hydroxylgruppe des Oxynaphtochinons und man erhält einen indifferenten Körper, identisch mit dem aus α -Naphtochinon mit Anilin entstehenden.

Das Phenylhydrazin reagirt in wässriger, alkoholischer und essigsaurer Lösung auf Oxynaphtochinon; es wird aber nicht die Hydroxylgruppe ersetzt, sondern es tritt 1 Atom Sauerstoff mit 2 Atome Wasserstoff des Hydrazins als Wasser aus und der entstehende Körper besitzt noch die sauren Eigenschaften des Oxynaphtochinons.

Man lässt die Einwirkung am besten in wässrig-alkoholischer Lösung vor sich gehen. 8 Theile Oxynaphtochinon werden in 50 Theilen Alkohol gelöst und in der Kälte mit einer Lösung von 5 Theilen Phenylhydrazin in 20 Theilen Alkohol und 80 Theilen Wasser zersetzt. Die Flüssigkeit färbt sich sofort tiefroth; man lässt sie einige Stunden stehen, giesst dann in die zehnfache Menge Wasser, wodurch die Hydrazinverbindung in rothgelben Flocken ausgefällt wird.

Zur Reinigung wird die Verbindung am besten in ein Salz übergeführt; anfangs benutzten wir dazu das schwerlösliche Barytsalz, später fanden wir, dass man rascher und bequemer mit dem Natronsalz zum Ziele kommt.

Man suspendirt den ausgewaschenen Niederschlag in Wasser, bringt in der Wärme mit möglichst wenig Natronlauge in Lösung, filtrirt und setzt zum Filtrat in hinreichender Menge Natronlauge. Beim Erkalten scheidet sich das in verdünntem Alkali schwer lösliche Natronsalz als rothes krystallinisches Pulver ab, man filtrirt, wäscht mit verdünntem Alkali aus und zersetzt mit Säure.

Das Filtrat kann verdampft werden oder man fällt mit Säuren und verfährt wie oben.

Nach dem Auswaschen und Trocknen bildet das Oxynaphtochinonphenylhydrazid ein intensiv gelbrothes, trockenes, krystallinisches Pulver, welches zu den meisten Versuchen in dieser Form verwandt werden kann. Zur völligen Reinigung krystallisirt man es aus heissem Alkohol oder Essigsäure um.

Gelbrothe, glänzende Nadeln, in Aether, in heissem Alkohol und in heisser Essigsäure leicht löslich. Bei 228° sintern dieselben zusammen, bei 230° schmelzen sie unter heftigem Aufschäumen zu einer dunklen Flüssigkeit.

Die Analyse ergab:

	I.	II.	III.	IV.
C	72.24	72.62	—	— pCt.
H	4.79	4.75	—	— »
N	—	—	10.70	10.14 »

Die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OH}) \left\{ \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix} \right.$ verlangt 72.77 pCt. C, 4.55 pCt. Wasserstoff und 10.60 pCt. N.

Das Oxynaphtochinhydrazid, für welches wir der Kürze wegen die Bezeichnung Hydrazid gebrauchen wollen, zeigt durchaus das Verhalten einer Oxyverbindung; es bildet mit Basen sehr gut charakterisirte Salze; es lassen sich ferner daraus Alkyl- und Acetylverbindungen herstellen.

Die Alkalisalze scheiden sich in Form rother oder gelbrother krystallinischer Niederschläge ab, wenn die Lösung des Hydrazids in verdünntes Alkali versetzt wird. In Alkohol sind sie löslich und scheiden sich daraus in feinen, gelbrothen Nadeln aus.

Das Baryumsalz wird am besten durch Fällen einer Lösung des Hydrazids in Ammoniak¹⁾ mit Chlorbaryum und Umkrystallisiren des Niederschlages aus viel heissem Wasser erhalten.

Es bildet entweder breite, gelbbraun-goldglänzende, durchsichtige Blätter oder lange, rothe, flache Nadeln. Meistens scheiden sich beide Formen neben einander aus, die erste Form ist weniger beständig, beim Aufbewahren geht sie meistens in die zweite über. Einen Unterschied in der Zusammensetzung haben wir nicht nachweisen können. Frisch umkrystallisirt sind beide Formen im absoluten Alkohol leicht löslich, nach dem Trocknen lösen sie sich nicht mehr, wohl aber wenn etwas Wasser zugesetzt wird. Beim Erwärmen wird das Salz roth, verliert Wasser und nimmt schliesslich eine fast schwarze Farbe an, ohne seinen Glanz zu verlieren und ohne tief eingreifende Zersetzung zu erleiden.

Bei der Analyse ergaben die Blätter 16.03 pCt. Baryum, die Nadeln 15.92 pCt. Baryum, woraus sich die Formel



berechnet, welche 16.15 pCt. Baryum verlangt. Eine directe Wasserbestimmung liess sich nicht ausführen, wir haben desshalb das Salz mit Kupferoxyd verbrannt. Die Blättchen ergaben 4.85 pCt. Wasserstoff, die Nadeln 5.02 pCt. und 5.07 pCt. Wasserstoff, während obige Formel 4.99 pCt. Wasserstoff erfordert.

Das Calciumsalz wird wie das Barzysalz dargestellt; es krystallisirt aus viel heissem Wasser in feinen gelbrothen Nadelchen, die beim Liegen eine braune Farbe annehmen.

Es entspricht der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{O Ca}\frac{1}{2})\text{ON}_2\text{HC}_6\text{H}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$, welche 6.20 pCt. Calcium verlangt, während gefunden wurde 6.03 und 6.05 pCt.

Das Silbersalz bildet einen rothbraunen, amorphen Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen sofort unter Reduktion schwärzt.

¹⁾ Beim Lösen des Hydrazids in Ammoniak bildet sich stets etwas einer intensiv grünen Verbindung, die ein eigenthümliches Ammoniumsalz zu sein scheint.

Die Salze mit andern schweren Metalle sind gelbrothe oder rothe Niederschläge und lassen sich leicht durch Wechselzersetzung darstellen; die erwähnten sind in Alkohol löslich, Blei- und Quecksilbersalz unlöslich.

Die Acetylverbindung $C_{10}H_5(OC_2H_3O)ON_2HC_6H_5$ entsteht beim Kochen des Hydrazids mit Essigsäureanhydrid. Sie krystallisirt aus heissem Alkohol oder heissem Eisessig in langen, rothen, glänzenden Nadeln, welche bei $178-179^0$ schmelzen. Durch Kochen mit Natronlauge wird sie verseift.

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
C	70.58	69.89	— pCt.
H	4.6	4.5	— »
N	9.15	—	9.47 »

Die Aethyläther entstehen leicht beim Erhitzen des Natrium- oder Kaliumsalzes in alkoholischer Lösung mit Bromäthyl, sie bilden sich ferner beim Kochen des Hydrazids mit Alkohol und Schwefelsäure (4:1) und beim Erhitzen desselben mit Alkohol und Jodäthyl¹⁾.

Untersucht sind bis jetzt der Methyl- und Aethyläther; der Methyläther krystallisirt aus Alkohol oder aus Eisessig in kleinen rothen Nadeln, welche bei $174-175^0$ schmelzen.

Der Aethyläther $C_{10}H_5(OC_2H)O.N_2HC_6H_5$ bildet gelbrothe Nadeln, welche bei $172-173^0$ schmelzen, er ist in heissem Alkohol und heisser Essigsäure leicht löslich.

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
C	73.9	73.08	73.56 pCt.
H	5.48	5.72	5.64 »

Auch eine Benzaldehydverbindung lässt sich mit Leichtigkeit aus dem Hydrazid darstellen. Kocht man eine alkoholische Lösung desselben mit Benzaldehyd am umgekehrten Kühler, so beginnt sehr bald die Abscheidung einer tiefrothen, krystallinischen Verbindung. Dieselbe muss von Zeit zu Zeit des starken Stossens wegen abfiltrirt werden, nach dem Auswaschen mit heissem Alkohol ist sie völlig rein. Wie die Analysen zeigen ist die Verbindung durch Einwirkung von 2 Molekülen Hydrazid auf 1 Molekül Benzaldehyd unter Austritt von 1 Molekül Wasser entstanden und muss dieselbe durch die Formel $[C_{10}H_5(OH)N_3C_6H_5]_2CHC_6H_5$ ausgedrückt werden.

¹⁾ Die leichte Bildung dieser Alkylverbindung durch einfaches Erhitzen der Oxyverbindung mit Alkohol und Schwefelsäure hat Veranlassung gegeben, auch das Oxynaphthochinon in ähnlicher Weise zu prüfen. Auch hier findet mit Leichtigkeit Alkylätherbildung statt und lassen sich wahrscheinlich auf diese Weise verschiedene Oxyverbindungen in die zugehörigen Aether überführen.

	Berechnet	Gefunden
C	75.97	75.11 pCt.
H	4.54	4.88 »
N	9.09	9.14 »

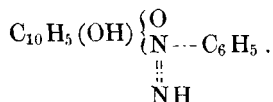
Die Verbindung ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich; mit Basen bildet sie wie das Hydrazid gut charakterisirte Salze, welche in Wasser fast unlöslich sind. Das Natrium- und Kaliumsalz bilden sich, wenn die Verbindung mit wässrigem Natron oder Kalilauge übergossen wird, sie sind in Alkohol löslich, werden aber auf Zusatz von Wasser in kleinen gelbrothen Nadelchen wieder ausgefällt.

In Schwefelkohlenstoff vertheilt, lässt sich der Hydrazid sehr gut bromiren. Wendet man nicht viel mehr als 1 Molekül Brom auf 1 Molekül des Hydrazids an, so erhält man einen tiefrothen, krystallinischen Niederschlag. Derselbe ist ein Monobromderivat; er ist in Alkohol schwer löslich, viel leichter in heissem Eisessig und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in grossen, schönen, dunkelrothen Nadeln, welche bei 196—198° unter Aufschäumen schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
Br	23.32	23.76 pCt.

Mit Basen bildet das Bromderivat Salze, von verdünnten Säuren und Alkalien wird es nicht zersetzt, eben so wenig wie das Hydrazid selbst und so haben wir nicht entscheiden können wohin das Brom getreten. Durch Erhitzen mit starker Salzsäure kann allerdings Spaltung erzielt werden, dieselbe verläuft aber nicht einfach, man erhielt dunkle, amorphe Körper, welche sich nicht umkrystallisiren lassen.

Was die Constitution des Hydrazids angeht, so hängt dieselbe natürlich ab von der Constitution des Phenylhydrazins. Nimmt man die von E. Fischer gegebene Formel an, so wird die Struktur der Verbindung durch die Formel $C_{10}H_5(OH)\left\{ \begin{smallmatrix} O \\ N \cdots NH \end{smallmatrix} \cdot C_6H_5 \right.$ ausgedrückt werden müssen, legt man die von Erlenmeyer entwickelte Formel zu Grunde, so kommt man zu der Constitutionsformel:



Auf eine Erörterung dieser Formeln wollen wir jetzt nicht eingehen, wir hoffen durch die Hinzuziehung der sekundären Hydrazine in den Kreis der Untersuchung, Material herbeizuschaffen, welches eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln erlaubt.

Eigenthümlich ist, dass das vom Hydrazin noch vorhandene Wasserstoffatom bei der Einwirkung von Bittermandelöl so leicht austritt.