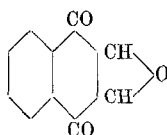
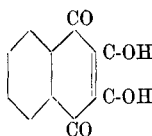


III. Untersuchungen über $\alpha\alpha$ -Diketotetrahydronaphtylenoxyd; von Th. Zincke und P. Wiegand.

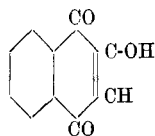
Das von dem Einen von uns¹⁾ durch Einwirkung von Chlorkalk auf α -Naphtochinon erhaltene $\alpha\alpha$ -Diketotetrahydronaphtylenoxyd



zeichnet sich durch eine gewisse Reactionsfähigkeit aus, namentlich interessant sind die Umwandlungen, welche es unter dem Einfluss von Wasser und von Alkali erleidet. Ersteres führt es beim Erhitzen in *Isonaphtazarin* über, letzteres wirkt schon in der Kälte unter Bildung von *Oxynaphtochinon* ein²⁾:

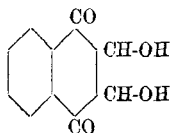


Isonaphtazarin



Oxynaphtochinon.

Bei beiden Reactionen wird wahrscheinlich zunächst eine Addition von Wasser stattfinden unter Bildung einer Verbindung:

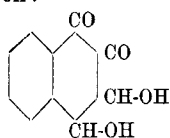


welche durch Wiederabspaltung von Wasser zu *Oxynaphtochinon* führen kann, während durch Fortnahme von zwei Atomen Wasserstoff, also durch Oxydation, *Isonaphtazarin* entsteht; worauf aber diese Oxydation beruht, ist zur Zeit noch unklar.

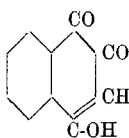
¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 3599.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 3602.

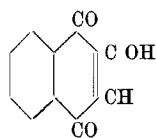
Die Isolirung dieses Additionsproductes, eines zweiwerthigen Alkohols, ist bis jetzt nicht gelungen, wahrscheinlich ist es sehr unbeständig und existirt nur in wässriger Lösung. In der β -Naphtochinonreihe ist die entsprechende Verbindung bekannt, sie bildet sich, wie Zincke und Scharfenberg³⁾ gezeigt haben, bei der Einwirkung von Chlorkalk auf β -Naphtochinon, in ihrem Verhalten gleicht sie vollständig der hypothetischen Verbindung der α -Reihe. So entsteht beim Zusammenbringen mit Alkali *Oxynaphtochinon*, beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren *Isonaphtazarin*; in beiden Fällen muss Umlagerung, das heisst Uebergang in die α -Reihe angenommen werden:



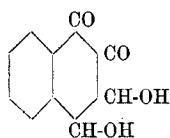
Glycol aus
 β -Naphtochinon



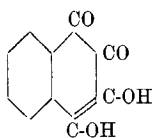
Zwischenproduct
nicht beständig



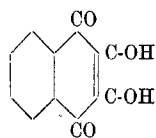
Oxynaphtochinon



Glycol



Zwischenproduct
nicht beständig



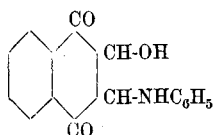
Isonaphtazarin⁴⁾.

Wodurch der Uebergang in Isonaphtazarin herbeigeführt wird, worauf die Oxydation des Glycols beruht, hat hier ebenso wenig erkannt werden können, wie in der α -Reihe. Das Wahrscheinlichste ist, dass bei diesem Vorgange ein Theil der Verbindung reducirt wird und so Oxydation zu Stande kommt.

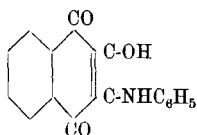
³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1168.

⁴⁾ Dass dem *Isonaphtazarin* diese Formel zukommt, dürfte, da es aus dem in Rede stehenden Naphtylenoxyd auch mit Hülfe der Anilinverbindung dargestellt werden kann, nicht zweifelhaft erscheinen. Es muss somit identisch sein mit dem *Dioxynaphtochinon* von Merz und Diehl, wofür in der That seine Eigenschaften sprechen.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten des *Diketonaphtylenoxyds*⁵⁾ gegen Anilin, hier findet thatsächlich zunächst Addition statt; das entstehende Product lässt sich isoliren, verliert aber leicht zwei Atome Wasserstoff und giebt ein *Oxynaphtochinonderivat*:



Additionsproduct

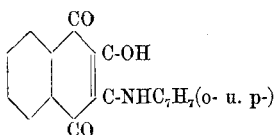
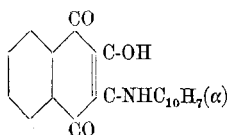
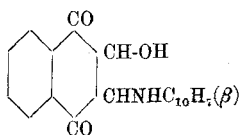
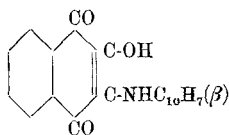


Anilido-Oxynaphtochinon.

Aus letzterem entsteht unter dem Einflusse von Brom *Isonaphtazarin*.

An diese Beobachtungen Zincke's knüpfen unsere jetzigen Untersuchungen an; wir haben zunächst verschiedene primäre Amine auf das Diketonaphtylenoxyd einwirken lassen, um wenn möglich noch andere vielleicht beständigere Additionsproducte zu erhalten. Angewandt wurden *o*- und *p*-Toluidin, α - und β -Naphthylamin, aber nur das β -Naphthylamin gab ein Additionsproduct, welches sich dem Anilinderivat gleich verhielt, die übrigen Amine lieferten damit Derivate des Oxynaphtochinons, die zunächst entstehenden Additionsproducte sind jedenfalls sehr unbeständig.

Die folgenden Formeln drücken die erhaltenen Verbindungen aus:

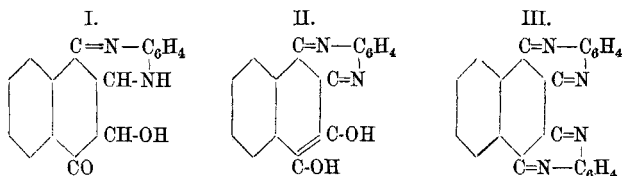
*o*- und *p*-Toluido-Oxynaphtochinon α -Naphtalido-Oxynaphtochinon β -Naphtalido-Oxydiketotetrahydronaphtalin β -Naphtalido-Oxynaphtochinon.

⁵⁾ Der Kürze wegen soll diese Bezeichnung benutzt werden.

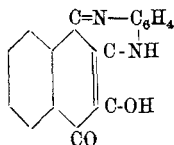
Gegen Brom sind diese Verbindungen viel beständiger als die Anilidoverbindungen, sie gehen weniger leicht in Isonaphtazarin über.

Des Weiteren haben wir die Einwirkung von *o*-Phenyldiamin untersucht, welche im Hinblick auf den leichten Uebergang des Oxyds in Oxynaphtochinon Interesse bot: es konnte dasselbe *Eurhodol* entstehen, welches aus Oxynaphtochinon erhalten wird. Wie unsere Versuche ergeben haben, ist das nicht der Fall, eine Umwandlung in Oxynaphtochinon tritt bei dieser Reaction nicht ein; es entstehen nicht weniger wie drei Verbindungen, aber keine ist identisch mit dem Eurhodol aus Oxynaphtochinon.

Wir glauben diese drei Körper durch die folgenden Formeln ausdrücken zu dürfen:

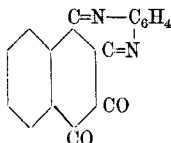


Die Verbindung I ist das erste Product der Einwirkung; die eine NH_2 -Gruppe des *o*-Phenyldiamins wirkt wie im Anilin, es tritt Addition ein, während die zweite NH_2 -Gruppe mit einem Carbonyl unter Austritt von Wasser in Reaction tritt; die entstehende Verbindung gleicht durchaus dem Anilin-additionsproduct, wie dieses verliert sie sehr leicht zwei Atome Wasserstoff und geht in die Verbindung II über, indem zuerst eine Verbindung von der Formel



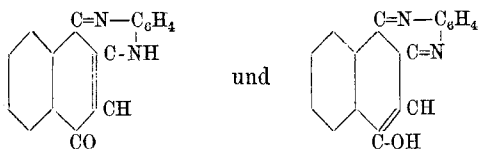
entsteht, welche sich durch Verschiebung des Wasserstoffatoms in das stabilere Dioxyderivat umwandelt.

Thatsächlich verhält sich die erhaltene Verbindung wie ein Dioxyderivat, sie giebt mit Leichtigkeit eine Diacetylverbindung und geht durch Oxydation glatt in ein Chinon von der Formel

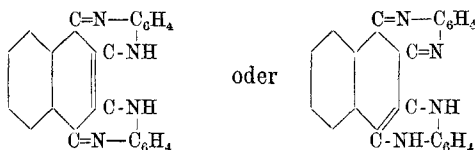


über, welches beim Behandeln mit Reduktionsmitteln das ursprüngliche Product zurückbildet, so dass hier Beziehungen wie zwischen Chinon und Hydrochinon obwalten.

Die Imidformel wird aber auch ihre Berechtigung haben; die allerdings nicht sehr beständigen Salze könnten sich von dem Imid ableiten. Jedenfalls liegen die Verhältnisse hier ähnlich wie bei dem Eurhodol aus Oxynaphtochinon, wo man auch zwei Formeln in Betracht ziehen kann:



Was endlich die Verbindung III angeht, welche ein *Naphtodiphenazin* darstellt, so entsteht diese ohne Frage aus II; als Zwischenproduct kann man Körper von der Formel

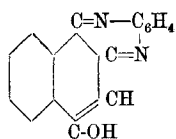


annehmen, welche durch Abgabe von zwei Atomen Wasserstoff in das Diazin übergehen müssen.

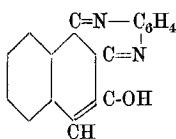
Leicht bildet sich dieses Diazin (Formel III) auch aus dem oben erwähnten Chinon, einem *Diketonaphtophenazin*, durch Einwirkung von *o*-Phenylendiamin, es ist seinerseits

nichts anderes als ein Derivat des zur Zeit noch unbekannten 1,2,3,4-Tetraketohydronaphtalins⁶⁾).

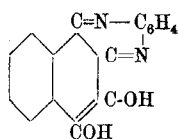
Die oben besprochene Verbindung II steht ausser zu dem Eurhodol aus Oxynaphtochinon auch noch in naher Beziehung zu dem Eurhodol aus $\beta\beta$ -Dioxydiketohydronaphtalin⁷⁾; die betreffenden Verbindungen sind — die Hydroxylformel als richtig angenommen — α - und β -Oxyderivate des gewöhnlichen Naphtophenazins, während in der Verbindung II ein $\alpha\beta$ -Dioxyderivat dieses Azins vorliegt:



Eurhodol aus
Oxynaphtochinon



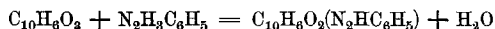
Eurhodol aus
 $\beta\beta$ -Dioxydiketo-
hydronaphtalin



Eurhodol aus
Diketonaphtylenoxyd.

In der That lässt sich letztere Verbindung und ebenso auch das oben erwähnte Additionsproduct (Formel I) durch Destillation mit Zinkstaub leicht und in guter Ausbeute in gewöhnliches Naphtophenazin überführen.

Die nahen Beziehungen des Diketonaphtylenoxyds zum Oxynaphtochinon haben dann noch zu Versuchen mit *Phenylhydrazin* geführt. Die Einwirkung erfolgt leicht; wie beim Oxynaphtochinon⁸⁾ vollzieht sie sich nach der Gleichung:

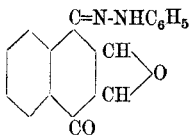


also zwischen einer Carbonylgruppe und dem NH_2 des Hydrazins. Die entstehende Verbindung ist aber alkalilöslich, sie kann demnach kein Oxyd mehr sein, nicht der Formel:

⁶⁾ Nach vorläufigen Versuchen bildet sich dieses Tetraketon aus dem Isonaphtazarin durch Einwirkung von Chlor.

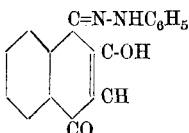
⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 613.

⁸⁾ Zincke und Thelen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1809 und **21**, 2200.

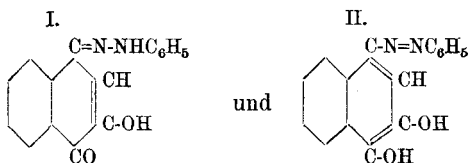


entsprechen; sie muss vielmehr eine oder zwei Hydroxylgruppen enthalten.

Von der Verbindung, welche durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Oxynaphtochinon entsteht, unterscheidet sie sich scharf durch ihr gesamtes Verhalten. Enthält letztere also, wie Zincke und Thelen annehmen, die O-Atome in der Meta-stellung, kommt ihr die Formel

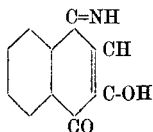


zu, so bleiben für die isomere Verbindung aus dem Oxyd die folgenden beiden Formeln



übrig, welche sich nur durch die Stellung des einen Wasserstoffatoms unterscheiden.

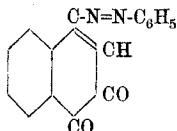
Mit diesen Formeln steht in voller Uebereinstimmung das Verhalten des Hydrazids gegen Reductionsmittel, es wird in Anilin und eine farblose Verbindung gespalten, welche rasch Sauerstoff aufnimmt und in das bekannte *Oximidonaphtol*



übergeht.

Hiernach enthält die Hydrazinverbindung die Sauerstoffatome in benachbarter Stellung und fraglich kann jetzt nur

noch sein, ob man sie als ein Hydrazon (Formel I) oder als eine Azoverbindung (Formel II) anzusehen hat. Für die letztere Auffassung, nach welcher die Verbindung ein *Azoderivat* des β -Naphthohydrochinons (1,2-Dioxynaphtalin) ist, spricht ganz entschieden der Umstand, dass sie leicht aus Diazobenzolchlorid und β -Naphthohydrochinon entsteht und dass sie sich glatt in ein *Chinon*, für welches nur die Formel

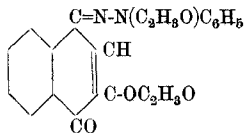
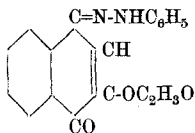


möglich ist, überführen lässt.

Bei Gegenwart von Alkali vollzieht sich diese Oxydation schon durch den Luftsauerstoff; umgekehrt kann durch Erwärmen mit alkoholischem Kali die Oxyverbindung leicht zurückgebildet werden; Oxydation und Reduction lassen sich in derselben Flüssigkeit durchführen.

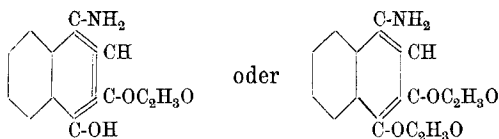
Für die Auffassung als Hydrazon spricht dagegen ausser der Bildung aus dem Diketonnaphtylenoxyd das Verhalten gegen Essigsäureanhydrid, man kann sowohl eine Monoacetyl- als auch eine Diacetylverbindung darstellen, während eine Dioxyverbindung unter diesen Verhältnissen wohl stets eine Diacetylverbindung geben wird.

Die folgenden Formeln



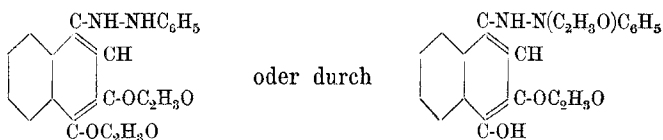
würden diese beiden Acetylverbindungen zum Ausdruck bringen.

Wir hoffen die Richtigkeit dieser Formeln durch Spaltung der Verbindungen beweisen zu können; aus der Diacetylverbindung musste, wenn die Reaction gelang, je nach ihrer Natur eine der beiden folgenden Verbindungen entstehen:



Leider sind die Resultate negativer Natur; bei Anwendung von Zinnchlorür ging die Reaction zu weit, es entstanden mehrere Verbindungen neben einander, deren Trennung nicht gelang. Zinkstaub und verdünnte Essigsäure führten überhaupt keine Spaltung herbei, sondern nur Addition von zwei H-Atomen, es entstand die zugehörige Hydrazoverbindung, welche mit alkoholischem Alkali behandelt den ursprünglichen Azokörper zurückbildete.

Diese Hydrazoverbindung wäre durch



auszudrücken; sie ist *alkaliunlöslich*, enthält also scheinbar kein Hydroxyl und müsste somit der ersten Formel entsprechen.

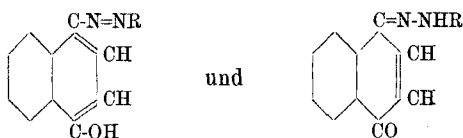
Ganz ähnliche Beobachtungen hat H. Goldschmidt⁹⁾ bei der Reduction vieler acetylrter p-Oxyazoverbindungen gemacht; er erhielt Hydroderivate, welche in Alkali unlöslich waren. Goldschmidt nimmt aber doch auf Grund zahlreicher anderer Beobachtungen an, dass alle Oxyazoverbindungen als Hydrazone von Chinonen anzusehen sind. Demnach würde unsere Verbindung, ebenso wie die von Zincke und Thelen dargestellte (vergl. oben), ein Hydrazon des Oxynaphtochinons sein (Formel I) und sich von letzterer nur durch die Stellung der CO- und COH-Gruppe unterscheiden.

Wir können dieser Auffassung aber nicht ohne Weiteres beipflichten, die Bildung der Verbindung aus β -Naphtohydrochinon und Diazobenzolchlorid erfolgt bei Abwesenheit von

⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2300 und **25**, 1324.

Alkali; Dissociationsvorgänge, wie sie Goldschmidt im Auge hat¹⁰⁾, dürften daher kaum in Betracht gezogen werden können. Auch die Leichtoxydirbarkeit zu einem Chinon steht besser mit dem Vorhandensein von zwei Hydroxylen in Einklang. Man wird also wohl beide Auffassungen gelten lassen müssen; die Verbindung kann als Azoderivat und als Hydrazon in Reaction treten je nach den Bedingungen, unter welchen sie reagirt.

Die Verhältnisse sind hier dieselben wie bei den Azoverbindungen des α -Naphtols, für welche ebenfalls zwei Formeln in Betracht gezogen werden können:



Unentschieden bleibt es aber hier wie dort, welche Formel der freien Verbindung zukommt. Erst wenn sie in Lösung geht, kann Dissociation eintreten und dann ist die Möglichkeit gegeben, in verschiedener Weise zu reagieren¹¹⁾.

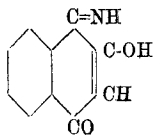
Für die aus *Oxynaphtochinon* und *Phenylhydrazin* entstehende Verbindung halten wir jedoch, ungeachtet der Einwände von Kostanecki¹²⁾, an der Hydrazoneformel fest, glauben auch nicht, dass sie als Dioxyverbindung in Reaction treten kann. Alle aus ihr dargestellten Salze enthalten ein Aeq. Metall, was nicht der Fall sein könnte, wenn sie Basen gegenüber als Dioxyverbindung reagirte. Auch die Leichtigkeit, mit welcher sich eine *Monacetylverbindung* darstellen lässt, spricht für ein Hydrazon. Schliesslich ist auch die Spaltung der Diacetylverbindung ausgeführt, wir haben dabei Acetanilid und Amidoresorcin erhalten, nicht aber das erwartete Acetylamidoresorcin, welches sehr leicht verseift wird.

¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2315.

¹¹⁾ Vergl. auch Goldschmidt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 253.

¹²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 3163.

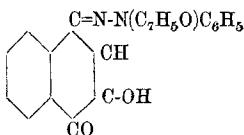
Aus dem erhaltenen Amidoresorcin sollte das zweite Oximidonaphtol



durch Oxydation dargestellt werden, es scheint auch zu entstehen, war aber von gleichzeitig sich bildendem Oxynaphtochinon nicht zu trennen (vergl. den experimentellen Theil).

Bei der Auffassung der Oxyazoverbindungen in dem Sinne, dass sie einerseits Azoderivate andererseits Chinonderivate sind, wird man auch die Frage aufwerfen müssen, ob nicht einzelne hierher gehörige Verbindungen in beiden Formen existiren können. Ist das der Fall, so wird die eine Form wenig beständig sein und leicht in die andere übergehen. Eine dahin gehende Beobachtung haben wir im Laufe dieser Untersuchung gemacht, theilen sie aber nur unter Reserve mit.

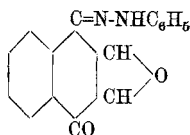
Um die Constitution der Acylderivate der Dioxyazoverbindung aufzuklären, wurde auch asymm. Benzoylphenylhydrazin auf das Diketonaphtylenoxyd einwirken gelassen, es entstand hierbei aber nicht, wie wir erwarteten, ein Benzoylhydrazonderivat,



sondern eine benzoylfreie Verbindung von gleicher Zusammensetzung wie die Dioxyazoverbindung, aber doch verschieden von dieser. Sie bildet deutliche Kryställchen von dunkelgrüner oder bräunlicher Farbe, während die andere Verbindung nicht krystallinisch erhalten werden konnte. Beim Erhitzen trat bei 145° Rothfärbung und damit Uebergang in die gewöhnliche Verbindung ein. Dasselbe war der Fall beim Lösen in Alkali und beim Behandeln mit Salzsäure, auch beim Kochen mit

Alkohol findet Aenderung statt; mit Essigsäureanhydrid entsteht die schon erwähnte Diacetylverbindung.

Es scheint uns nicht unmöglich, dass wir in diesem Körper das eigentliche Hydrazon (Formel I), entstanden aus der zunächst sich bildenden Benzoylverbindung, in Händen haben; möglich wäre es allerdings noch, dass ein Hydrazon des Oxyds von der Formel



vorliegt, doch würde sich ein solcher Körper wohl schwerlich durch Essigsäureanhydrid in die erwähnte Diacetylverbindung überführen lassen, auch sollte er gegen Alkohol beständig sein.

Erwähnt mag auch noch eine Beobachtung von Hewitt¹³⁾ werden, welcher bei der Untersuchung von o-Chlorbenzolzophenol fand, dass die gelbgefärbte, bei 85° schmelzende Verbindung bei längerem Erhitzen roth wurde und nun bei 96° schmolz. Diese rothe Modification war nicht beständig, beim Umkrystallisiren aus Alkohol bildete sich die gelbe zurück.

Allzuviel Werth darf man solchen Beobachtungen vorläufig nicht beilegen, zu versuchen wäre aber, ob nicht aus dem 1,3-Dioxynaphtalin eine mit dem Hydrazon aus Oxynaphtochinon isomere Azoverbindung sich darstellen lässt. Unmöglich erscheint es uns nicht; das Vorhandensein von OH (allgemeiner von negativen Gruppen oder Atomen) könnte eine grössere Stabilität der einen Form hervorrufen.

¹³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2978.

Experimenteller Theil.

Darstellung von Diketotetrahydronaphtylenoxyd.

Das zur Darstellung des Oxyds angewandte α -Naphtochinon haben wir durch Oxydation von 1,4-Amidonaphtol — erhalten aus Orange I oder aus Benzolazo- α -naphtol — gewonnen. Die Reduction vom Orange I (Benzolsulfo-azo- α -naphtol) verläuft weniger leicht wie die der entsprechenden β -Verbindung¹⁴⁾, man kommt hier mit Zinkstaub nicht zum Ziel, sondern muss Zinnchlorür anwenden. Man arbeitet am besten nach der von P. Seidel¹⁵⁾ angegebenen Methode und reinigt das salzsaure Amidonaphtol, wenn nöthig, durch Lösen in heissem Wasser und Wiederausfällen mit Salzsäure. Zur Oxydation eignet sich nach unseren Erfahrungen sowohl Eisenchlorid als chromsaures Kali und Schwefelsäure, mit salpetrigsaurem Natron sind wir nie zu einem befriedigenden Resultate gekommen. Zur Oxydation mit Eisenchlorid löst man das salzsaure p-Amidophenol in fünf bis sechs Theilen warmen Wassers, lässt etwas erkalten und fügt nun eine etwa 20—25procentige Lösung von Eisenchlorid in geringem Ueberschuss hinzu. Das Chinon scheidet sich in Form von grauen Flocken ab; es wird abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und aus Benzin umkrystallisirt. Man kocht am Kühler mit Benzin aus, filtrirt heiss, lässt auskrystallisiren und verwendet die Mutterlauge zu einer zweiten Auskochung. Da das α -Naphtochinon in Benzin nicht leicht löslich ist, so muss wiederholt ausgekocht werden, wodurch die Methode etwas unbequem wird, das erhaltene Chinon ist aber sehr rein.

Um mit Chromsäure zu oxydiren, verreibt man das salzsaure p-Amidonaphtol mit sechs Theilen verdünnter Schwefelsäure (ein Theil Säure und vier Theile Wasser), fügt Eisstücke hinzu und dann eine kalte Lösung von einem halben Theil

¹⁴⁾ Diese Annalen **211**, 53.

¹⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 423.

Kaliumdichromat in der zehnfachen Menge Wasser. Die Reinigung geschieht wie oben.

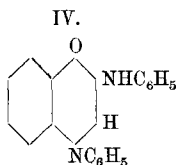
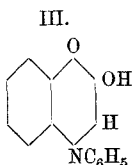
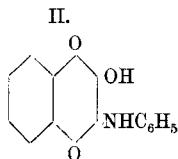
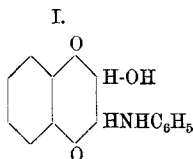
Die Ausbeute an reinem Chinon beträgt, wenn mit Benzol-azo- α -naphtol gearbeitet wird, 40—41 pC. vom angewandten α -Naphtol.

Die Ueberführung des Chinons in das Oxyd vollzieht sich glatt beim einfachen Zusammenbringen mit Chlorkalklösung. Auf einen Theil des feingepulverten Chinons wendet man 25 bis 30 Theile einer Chlorkalklösung an, welche 3,5—4 pC. ClOH enthält. Die Einwirkung tritt nur langsam ein, erst allmählich erwärmt sich das Gemisch ziemlich stark und das gelbe Naphtochinon wird weiss und flockig-krystallinisch. Nach 24 Stunden ist die Reaction in der Regel beendet und alles Naphtochinon verschwunden; man filtrirt ab, wäscht mit Wasser aus und krystallisirt aus heisser 50 procentiger Essigsäure um. Die Ausbeute beträgt 90 pC. der berechneten.

Das *Diketotetrahydronaphtylenoxyd* krystallisirt aus verdünnter Essigsäure sowie aus heissem Alkohol in langen weissen Nadeln, aus Benzol-Benzin in derben Prismen; es schmilzt bei 136°.

Einwirkung von Anilin, o- und p-Toluidin, α - und β -Naphtylamin auf Diketonaphtylenoxyd.

Die Einwirkung von Anilin ist schon früher beschrieben worden, sie führt zu den folgenden vier Verbindungen:

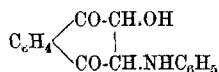


Die beiden ersten entstehen in alkoholischer Lösung; sie mögen im Anschluss an die aus den anderen primären Aminen erhaltenen Verbindungen hier nochmals aufgeführt werden; III und IV bilden sich nur in essigsaurer Lösung, aber stets in geringer Menge, das Hauptproduct ist Verbindung II.

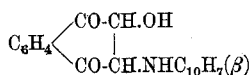
o- und p-Toluidin, sowie α -Naphtylamin geben in alkoholischer Lösung nur Verbindungen vom Typus II, aus β -Naphtylamin entsteht gleichzeitig auch die dem ersten Anilid entsprechende Verbindung. Diese Abweichungen erklären sich, da unter gleichen Bedingungen gearbeitet wurde, wohl aus der verschiedenen Beständigkeit der zuerst entstehenden Additions- oder Hydroproducte (Formel I).

Das Naphtylenoxyd wird in 50 Theilen Alkohol in der Wärme gelöst, das Amin in geringem Ueberschuss hinzugesetzt, noch kurze Zeit erwärmt und dann abkühlen gelassen. Auf diese Weise gelingt es beim Anilin und β -Naphtylamin, die erwähnten Hydroverbindungen (I) neben mehr oder minder grossen Mengen der tiefblauen Oxyverbindungen zu erhalten. Erwärmt man länger, so entsteht eine grössere Menge der blauen Verbindung, die Hydroverbindung verschwindet schliesslich ganz. Bei den drei Aminen, aus welchen die Hydroverbindung bis jetzt nicht erhalten werden konnte, erhitzt man längere Zeit im Wasserbade, um die Reaction ganz zu Ende zu führen.

Die Trennung resp. Reinigung der erhaltenen Verbindungen bietet keine Schwierigkeit, die gelbe Hydroverbindung kann von der blauen Oxyverbindung durch Behandeln mit verdünntem Alkali getrennt werden, letztere löst sich leicht auf; bei den β -Naphtylaminderivaten kann die Oxyverbindung auch durch wiederholtes Ausziehen mit Aether entfernt werden. Zum Umkrystallisiren der blauen Oxyderivate eignet sich am besten Eisessig.

β -Anilidooxy- α -diketotetrahydronaphtalin¹⁶⁾,

Schöne goldglänzende Nadeln, in kaltem Alkohol und in Benzol schwer löslich, leichter in heissem Alkohol, woraus die Verbindung umkrystallisirt werden kann. Beim Erhitzen mit Eisessig tritt rasch Zersetzung ein, die Flüssigkeit färbt sich blauviolett und beim Erkalten scheiden sich die blauen Blättchen der wasserstoffärmeren Verbindung ab. Dieselbe Zersetzung findet beim Erhitzen der Verbindung für sich statt.

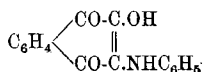
 β - β -Naphtylamidooxy- α -diketotetrahydronaphtalin,

bildet wie die entsprechende Anilinverbindung goldglänzende Nadeln, ist in Benzol und Aether kaum löslich, in Alkohol schwer löslich. Beim Kochen mit Eisessig, sowie beim Erhitzen für sich tritt Abspaltung von Wasserstoff ein, es entsteht die blaue Oxyverbindung.

0,1450 g gaben 0,4035 CO₂ und 0,0624 H₂O.

0,1503 g „ 5,9 ccm Stickgas bei 12° und 740 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₃₀ H ₁₈ NO ₃	
C	75,68	75,90
H	4,77	4,81
N	4,42	4,53
O	15,13	—
	<u>100,00</u>	

 β -Anilidooxy- α -naphtochinon¹⁷⁾,

Prächtige, tiefblaue, stark glänzende, rechtwinklige Blätter oder Tafeln, bei 210° schmelzend. Alkohol und Benzol lösen

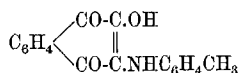
¹⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 3604.

¹⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 3605.

schwer, Eisessig leicht. In Natronlauge löst es sich mit bräunlicher Farbe unter Verbreitung eines starken Geruchs nach Isonitril, Salzsäure scheidet es unverändert wieder aus.

In Eisessiglösung mit Brom erwärmt tritt Spaltung ein, es bildet sich Tribromanilin und *Isonaphtazarin*.

β -p-Toluidooxy- α -naphtochinon,



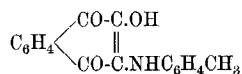
Tief blaue, glänzende Blättchen, im Aussehen und in den Löslichkeitsverhältnissen der Anilinverbindung durchaus ähnlich. Schmelzp. 188°. In Natronlauge mit intensivem Geruch nach Isonitril ohne bemerkbare Veränderung löslich. Von Brom wird es schwieriger zersetzt, wie die Anilinverbindung.

0,1321 g gaben 0,3515 g CO₂ und 0,0562 H₂O.

0,2312 g „ 10,2 ccm Stickgas bei 11,5° und 740 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₇ H ₁₃ NO ₃	
C	73,08	73,17
H	4,69	4,64
N	5,04	5,10
O	17,19	
	<hr/> 100,00	

β -o-Toluidooxy- α -naphtochinon,

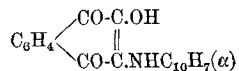


Unterscheidet sich von der p-Verbindung nur durch den Schmelzpunkt, welcher bei 172° liegt. Löslichkeit und sonstiges Verhalten ist das gleiche.

0,1700 g gaben 0,4560 CO₂ und 0,0705 H₂O.

0,1841 g „ 8,2 ccm Stickgas bei 13° und 740 mm Druck.

β - α -Naphtylamidooxy- α -naphtochinon,



Dunkle, fast schwarzblaue Blättchen, bei 174° schmelzend; aus heisser 80procentiger Essigsäure leicht krystallisirend, in

Alkohol und in Benzol schwer löslich. Gegen Natronlauge verhält es sich wie die übrigen Verbindungen.

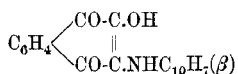
0,1247 g gaben 0,3492 CO_2 und 0,0482 H_2O .

0,1863 g „ 7,4 ccm Stickgas bei 11,5° und 740 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{NO}_3$	Gefunden
C	76,14	76,39
H	4,16	4,42
N	4,46	4,59
O	15,24	—
	<u>100,00</u>	

Von Brom wird diese Verbindung nur sehr schwierig gespalten, kleine Mengen von Isonaphtazarin lassen sich erkennen, die Hauptmenge geht aber in einen farblosen, aus Alkohol in Nadeln krystallisirenden Körper vom Schmelzp. 114° über, der 51,21 pC. Brom enthält, so dass hier ein Tetrabromderivat der Naphtylamidoverbindung vorliegen könnte, für welches sich 50,68 pC. berechnen.

β - β -Naphtylamidooxy- α -naphtochinon,



Dunkelblaue, bei 178° schmelzende Blättchen, der α -Verbindung sehr ähnlich, durch Brom ebenfalls sehr schwer spaltbar; auch hier entsteht augenscheinlich ein Substitutionsproduct, das wir aber nicht rein erhalten konnten.

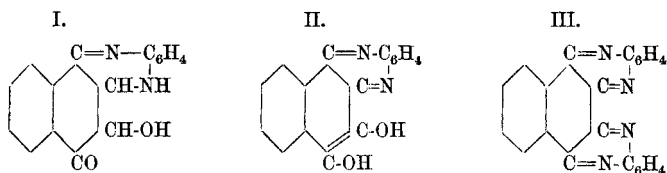
0,1173 g gaben 0,3278 CO_2 und 0,0436 H_2O .

0,1732 g „ 6,9 ccm Stickgas bei 13° und 740 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{NO}_3$	Gefunden
C	76,14	76,44
H	4,16	4,16
N	4,46	4,58
O	15,24	—
	<u>100,00</u>	

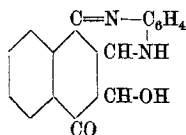
Einwirkung von o-Phenylendiamin auf Diketonaphtylenoxyd.

Die in der Einleitung erwähnten drei Derivate:



entstehen gleichzeitig bei längerer Einwirkung des o-Diamins in der Wärme, ihre Reindarstellung, speciell die der ersten Verbindung, ist unter diesen Umständen schwierig. Man kann aber die Bildung von II umgehen, wenn man nur kurze Zeit erwärmt; die gleichzeitig in geringer Menge entstehende Verbindung III ist leicht zu entfernen. Man löst das Naphtylenoxyd in etwa 50 Theilen warmen Alkohol, setzt ein Molekül o-Phenylendiamin zu, erwärmt zwei bis drei Minuten gelinde im Wasserbade und lässt alsdann stehen. Nach einigen Stunden beginnt die Abscheidung von rothen Nadeln (I), welchen in geringer Menge weisse Nadelchen (III) beigemengt sind, nach 24 Stunden wird abfiltrirt und die rothe Verbindung mit warmem Aceton ausgezogen, worin die weissen Nadeln fast unlöslich sind. Die abfiltrirte alkoholische Lösung scheidet bei weiterem Stehen noch neue Mengen ab, welche aber weniger rein sind. Aus einem Theile Naphtylenoxyd erhält man ungefähr einen Theil der rothen Verbindung und 0,06 Theile der weissen. Soll die Verbindung II dargestellt werden, so erhitzt man die alkoholische Lösung des Oxyds mit dem o-Diamin etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade; die Abscheidung erfolgt rascher, man filtrirt und erhitzt kurze Zeit mit Eisessig, wodurch noch vorhandene rothe Verbindung in die zweite Verbindung übergeht. Die Trennung von III geschieht wieder mit Aceton, welches in reichlicher Menge angewendet werden muss, da die Verbindung II sich nur schwer löst.

Verbindung

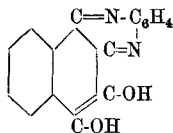


Krystallisirt aus Alkohol in braunrothen Nadeln, aus Aceton in grünlich glänzenden Blättchen, welche ein braunrothes Pulver geben. Aether, Benzin und Benzol lösen die Verbindung nur wenig, Alkohol und Aceton dagegen ziemlich leicht.

- I. 0,1060 g gaben 0,2820 CO_2 und 0,0443 H_2O .
 II. 0,1191 g „ 0,3193 CO_2 „ 0,0492 H_2O .
 III. 0,1282 g „ 12,4 ccm Stickgas bei 15° und 740 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	72,69	72,53	73,14	—
H	4,57	4,67	4,62	—
N	10,62	—	—	11,02
O	12,12	—	—	—
	<u>100,00</u>			

Ueber 150° erhitzt tritt unter Blaufärbung Zersetzung der Verbindung ein, es entsteht das gleich zu beschreibende Dioxynaphtophenazin. Dieselbe Umwandlung findet statt beim Kochen mit Eisessig und beim Zusammenbringen mit Natronlauge oder Schwefelsäure; es bildet sich das grüne Natronsalz resp. das rothe schwefelsaure Salz der Dioxyverbindung. Salpetersäure wirkt oxydirend unter Bildung von Diketonaphtophenazin, welches auch durch Oxydation der Dioxyverbindung entsteht.

 $\alpha\beta$ -Dioxynaphtophenazin ($\alpha\beta$ -Oxynaphteurhodol),

Tiefblaues krystallinisches Pulver, bei 241° schmelzend; in Eisessig, Aceton und Alkohol schwer löslich; das Natrium-

salz ist grün metallisch glänzend, schwer löslich. Die Säuresalze sind roth und wenig beständig, sie werden schon durch Wasser zersetzt.

I. 0,1758 g gaben 0,4714 CO_2 und 0,0636 H_2O .

II. 0,1338 g „ 12,6 ccm Stickgas bei 16,5° und 740 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	73,25	73,14	—
H	3,84	4,02	—
N	10,71	—	10,67
O	12,20	—	—
	<u>100,00</u>		

Diacetylverbindung. Bildet sich beim Kochen der Dioxyverbindung mit Essigsäureanhydrid. Anfangs entsteht eine dunkle Lösung, welche aber bei weiterem Erhitzen roth wird, lässt man jetzt erkalten, so scheidet sich die Diacetylverbindung in Form weisser glänzender Nadelchen aus, welche bei 208° schmelzen. In Alkohol, Eisessig, Benzol ist die Verbindung leicht, in Aether schwerer löslich; beim Erhitzen mit Alkali tritt Verseifung unter Rückbildung der Dioxyverbindung ein.

I. 0,0988 g gaben 0,2498 CO_2 und 0,0390 H_2O .

II. 0,1010 g „ 7,5 ccm Stickgas bei 17,5° und 740 mm Druck.

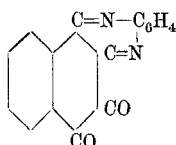
	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	69,33	68,96	—
H	4,07	4,41	—
N	8,10	—	8,35
O	18,50	—	—
	<u>100,00</u>		

Setzt man das Kochen mit Eisessig nicht ausreichend lange fort, so scheidet sich aus der Lösung ein rother Körper ab, der wahrscheinlich die *Monoacetylverbindung* vorstellt; mit Alkali liefert er das Dioxynaphtophenazin zurück, mit Essigsäureanhydrid geht er in das beschriebene Diacetylderivat zurück.

Ueberführung der Dioxyverbindung in $\alpha\beta$ -Naphtophenazin.
Man mischt die Dioxyverbindung mit der 10—15fachen Menge

Zinkstaub, bringt in eine Röhre, legt eine Schicht Zinkstaub vor und erhitzt nun vorsichtig im Wasserstoffstrome. Das erhaltene ölige Destillat erstarrt bald; nach dem Abpressen aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurden feine gelbe Nadeln erhalten, welche bei 142° schmolzen und in allen Eigenschaften mit dem bekannten Naphtophenazin übereinstimmten.

$\alpha\beta$ -Diketonaphtophenazin (Naphtophenazinchinon),



Man übergiesst das Dioxynaphtophenazin oder auch das zuerst beschriebene Hydroderivat mit etwa 10—12 Theilen Eisessig, erhitzt und fügt nun Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. tropfenweise hinzu. Die anfangs blaue Flüssigkeit färbt sich sofort gelb, ebenso ungelöste Theile der ursprünglichen Verbindung. Man erwärmt noch kurze Zeit, nachdem ausreichend Salpetersäure zugesetzt worden ist, lässt erkalten und krystallisirt die ausgeschiedene krystallinische Masse aus Eisessig um.

Die Verbindung bildet schön goldgelbe Nadeln, welche bei 265° unter Zersetzung schmelzen. In Eisessig ist sie ziemlich löslich, weniger in Alkohol. Durch Reduction mit Zinnchlorür geht sie glatt in Dioxynaphtophenazin zurück.

0,1964 g gaben 0,5294 CO_2 und 0,0576 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$	
C	73,83	73,52
H	3,08	3,28
N	10,76	—
O	12,34	—
	<u>100,00</u>	

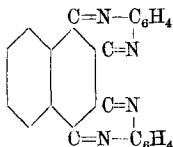
Einwirkung von Hydroxylamin. Löst man die Diketo-
verbindung in Eisessig, setzt eine concentrirte Lösung von
salzsaurem Hydroxylamin zu und kocht kurze Zeit, so scheidet
sich beim Erkalten ein *Monoxim* in gelblichgrünen Nadeln

ab, welche bei 219° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol ist das Oxim sehr schwer löslich, etwas leichter löst es sich in Eisessig. Ob ein α - oder β -Derivat vorliegt, hat nicht entschieden werden können.

0,0948 g gaben 12,6 ccm Stickgas bei $16,5^{\circ}$ und 740 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_8N_2O(NO_2)$	
N	15,30	15,20

Naphtodiphenazin,



Entsteht in geringer Menge bei der Einwirkung von o-Phenylendiamin auf Naphtylenoxyd (vergl. oben); etwas reichlicher fällt die Ausbeute aus, wenn ein Ueberschuss von o-Phenylendiamin (zwei Moleküle) angewendet wird. Leicht erhält man es aus dem Diketonaphtophenazin durch Kochen mit o-Phenylendiamin in alkoholischer Lösung.

Aus Eisessig krystallisirt das Naphtodiphenazin in feinen weissen Nadeln, welche einen deutlichen Stich ins Gelbliche zeigen, es schmilzt noch nicht bei 275° . In Eisessig und in Benzol ist es ziemlich löslich, weniger in Alkohol und Aether, in Aceton unlöslich.

I. 0,1018 g gaben 0,2960 CO_2 und 0,0371 H_2O .

II. 0,1205 g „ 0,3512 CO_2 „ 0,0402 H_2O .

III. 0,1300 g „ 19,2 ccm Stickgas bei 15° und 740 mm Druck.

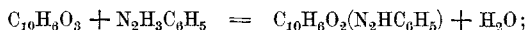
	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{22}H_{12}N_4$	I.	II.	III.
C	79,48	79,31	79,50	—
H	3,61	4,07	3,73	—
N	16,91	—	—	16,84
	<u>100,00</u>			

Mit Mineralsäuren bildet das Naphtodiphenazin gelb oder roth gefärbte Salze; man kann sie erhalten durch Lösen des

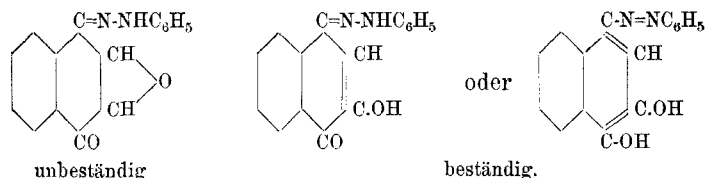
Azins in Eisessig, Zusatz der Säure und Ausfällen mit Aether. Durch Wasser werden die Salze zersetzt, ebenso beim Liegen an der Luft.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diketonaphtylenoxyd.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin verläuft nach der Gleichung

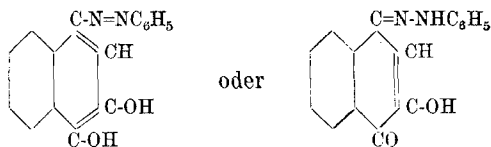


es setzt sich hierbei eine Carbonylgruppe mit dem Hydrazin um, die zunächst entstehende Verbindung, welche noch ein Aethylenoxyd sein müsste, ist aber nicht beständig, sie geht sofort in ein Hydroxyd über, sei es, dass ein Hydrazid oder eine Azoverbindung entsteht:



Wir bezeichnen im Folgenden die Verbindung als Azoderivat des β -Naphthohydrochinons und verweisen im Uebrigen auf die Einleitung.

Benzolazo- β -naphthohydrochinon (1-Benzolazo-3,4-dioxynaphtalin),



Man löst das Diketonaphtylenoxyd in zehn Theilen heissem Eisessig und fügt unter Umrühren einen Theil Phenylhydrazin gelöst in 20 Theilen 50 procentiger Essigsäure hinzu. Die Flüssigkeit wird sofort roth und erstarrt bald zu einem dicken rothen Brei, man rührt noch eine zeitlang, lässt dann einige Stunden stehen und saugt ab. Zur Reinigung eignet

sich am besten heisses Benzol, aus welchem die Azoverbindung als rothes, amorphes, zusammenbackendes Pulver sich abscheidet.

Aus dem β -Hydronaphtochinon erhält man die Verbindung, wenn man dasselbe in 15 Theilen Alkohol gelöst unter guter Kühlung mit der berechneten Menge von Diazobenzolchlorid zusammenbringt. Die Ausscheidung der Azoverbindung beginnt bald, man lässt einige Stunden stehen, filtrirt und reinigt wie oben¹⁸⁾.

Das Benzolazo- β -hydronaphtochinon bildet eine hellrothe, schwer zu pulvernde, zähe Masse; es schmilzt unter Aufschäumen bei 214°; in Eisessig ist es schwer löslich, viel leichter löst es sich in heissem Benzol, heissem Alkohol und Chloroform.

0,1498 g gaben 0,4000 CO₂ und 0,0651 H₂O.

0,1171 g „ 11 cem Stickgas bei 16° und 740 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₂	Gefunden
C	72,69	72,84
H	4,57	4,86
N	10,62	10,66
O	12,12	—
	<u>100,00</u>	

Im Alkali löst sich die Azoverbindung mit blauer Farbe, welche aber bald in Folge von Oxydation der Hydroverbindung zu Chinon in braunroth übergeht; concentrirte Schwefelsäure löst mit tiefblauer Farbe jedenfalls unter Salzbildung, Salpetersäure führt Oxydation herbei, mit Salzsäure entsteht ein leidlich beständiges, sehr schönes Salz.

Salzsaures Salz. Man löst die Azoverbindung in heissem Alkohol und fügt concentrirte Salzsäure zu, die Lösung wird tief blau und bald scheiden sich cantharidengrüne, prächtig glänzende Nadeln ab, dem Fuchsin täuschend ähnlich. Durch Alkohol wird das Salz rasch zersetzt, weniger leicht durch Wasser, an der Luft ist es ziemlich beständig.

¹⁸⁾ Auf ähnliche Weise ist die Verbindung zuerst von N. O. Witt dargestellt worden. D. R.-P. 1889. 49979.

I. 0,3584 g gaben 0,1640 AgCl.

II. 0,2503 g desselben Salzes gaben nach achttägigem Liegen an der Luft 0,1100 AgCl.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O_3HCl$	Gefunden	
		I.	II.
Cl	11,79	11,32	10,86

Acetylverbindungen. Man kann eine Mono- und eine Diacetylverbindung darstellen, deren Bedeutung für die Auffassung der Azoverbindung als Hydrazid bereits hervorgehoben wurde. Erstere entsteht bei kurzem Kochen der Azoverbindung mit Essigsäureanhydrid, letztere wenn das Kochen nach Zusatz von Natriumacetat eine halbe Stunde fortgesetzt wird.

Die *Monoacetylverbindung* krystallisirt aus heissem Benzol in rothen glänzenden Nadeln, welche bei 133° schmelzen; in Alkohol und Eisessig ist sie in der Wärme leicht löslich. Wässriges Alkali löst nicht, beim Erhitzen tritt Verseifung ein, ebenso beim Behandeln mit Salzsäure.

0,1360 g gaben 0,3513 CO_2 und 0,0582 H_2O .

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O_3$	Gefunden
C	70,54	70,46
H	4,60	4,78

Die *Diacetylverbindung* bildet aus heissem Alkohol umkrystallisirt dicke, orangefarbene Blätter, welche bei 153° schmelzen. In Benzol, Eisessig und Alkohol in der Wärme leicht löslich. Beim Erhitzen mit Alkali oder mit Salzsäure tritt Verseifung ein.

0,1631 g gaben 0,4110 CO_2 und 0,0700 H_2O .

	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2O_4$	Gefunden
C	68,93	68,74
H	4,63	4,80

Die Diacetylverbindung nimmt leicht zwei Atome Wasserstoff auf und geht in eine Hydrazoverbindung über, welche in ihrer Constitution jedenfalls dem Acetylderivat entsprechen wird (vergl. hierüber die Einleitung).

Zur Darstellung erwärmt man man die Diacetylverbindung mit 20 Theilen Alkohol, setzt Zinkstaub und etwas verdünnte Essigsäure zu und erhitzt gelinde, bis vollständige Farblosigkeit eingetreten ist. Aus der filtrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten ein Theil des Hydroproductes aus, der Rest wird durch Wasser gefällt.

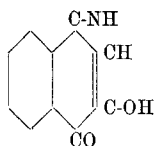
Die *Diacetylverbindung* des Benzolhydrazo- β -hydronaphtochinons, $C_{16}H_{12}(C_2H_3O)_2N_2O_2$, krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen, bei 178° schmelzenden Nadeln. In wässrigem Alkali ist sie unlöslich, alkoholisches Kali führt sie beim Erwärmen in Benzolazo- β -hydronaphtochinon über.

0,1795 g gaben 0,4491 CO_2 und 0,0842 H_2O .

	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_2O_4$	Gefunden
C	68,58	68,25
H	5,18	5,25

Anders gestaltet sich die Reaction bei Anwendung von Zinnchlorür; hier entstehen mehrere Verbindungen neben einander, über deren Natur wir nicht ins Reine kommen konnten; ähnlich war es, als Zinn und Eisessig als Reductionsmittel benutzt wurden; auch hier ist das Resultat ein zweifelhaftes geblieben.

Ueberführung des Benzolazo- β -naphtohydrochinons in Oximidonaphtol,



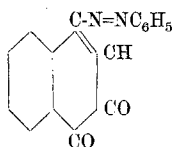
Unterwirft man die Azoverbindung der Reduction, so tritt sofort Spaltung in Anilin und Amidodioxynaphtalin ein; dieses letztere lässt sich aber nicht isoliren, sondern geht durch Oxydation in Oximidonaphtol über.

Man erwärmt die Azoverbindung mit Alkohol unter Zusatz von Zinkstaub und Essigsäure, bis die Lösung farblos geworden

ist, filtrirt und lässt an der Luft stehen. Die Flüssigkeit färbt sich roth und scheidet bald ein rothes, krystallinisches Product aus, welches durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt werden kann. Es stimmt in allen seinen Eigenschaften mit dem Oximidonaphtol aus Diamidonaphtol überein, beim Erwärmen mit Alkali spaltet es wie dieses Ammoniak ab und giebt Oxynaphtochinon.

An Stelle von Zinkstaub und Essigsäure kann man zur Spaltung auch Zinnchlorür benutzen und die Oxydation dann durch Eisenchlorid bewirken, das Oximidonaphtol scheidet sich in kleinen rothen Nadelchen aus.

α -Benzolazo- β -naphtochinon
(1-Benzolazo-3,4-diketodihydronaphtalin),



Die Oxydation des Hydrochinonderivats zum Chinonderivat gelingt glatt durch gewöhnlichen Sauerstoff bei Gegenwart von Alkali. Man übergiesst in einem Kolben die Azoverbindung mit 30 Theilen Alkohol und setzt zwei Theile Aetzkali gelöst in zehn Theilen Wasser hinzu; die tiefblaue Lösung wird der Einwirkung von Sauerstoff ausgesetzt, indem man die Luft durch Sauerstoff verdrängt und dann den Kolben mit einem Sauerstoffgasometer verbindet. Die Flüssigkeit wird bald bräunlich, und es scheiden sich lange, sehr weiche, gelbe Nadeln aus, welche man abfiltrirt und mit Wasser auswäscht. Hierbei verlieren sie ihre Form, quellen auf und werden scheinbar amorph, sodass das Auswaschen längere Zeit in Anspruch nimmt. Zum Umkrystallisiren der getrockneten Substanz eignet sich am besten Aether.

Das *Benzolazo- β -naphtochinon* bildet, auf diese Weise gereinigt, kleine schwefelgelbe Tafeln, welche bei 250° unter Gasentwicklung schmelzen. In Benzin ist es schwer löslich,

leichter in Alkohol und Chloroform, doch krystallisirt es aus diesen Lösungsmitteln nicht gut. Eisessig löst es reichlich; beim Erhitzen tritt Zersetzung ein, die Lösung färbt sich dunkel und scheidet schwarze Flocken aus.

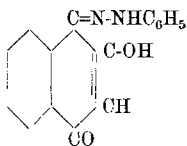
0,2053 g gaben 0,5503 CO_2 und 0,0781 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
C	73,25	73,12
H	3,84	4,25

Charakteristisch ist die Leichtigkeit, mit welcher das Chinonderivat wieder in das Hydrochinon übergeführt werden kann. Es genügt ein kurzes Erwärmen der alkoholischen Lösung mit etwas Alkali, die Flüssigkeit nimmt eine tiefblaue Farbe an und giebt auf Zusatz von Säure einen Niederschlag der ursprünglichen Azoverbindung. Lässt man dagegen nach dem Erwärmen wieder Luft Zutreten, so bildet sich das Chinon zurück.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Oxynaphtochinon.

Oxynaphtochinonphenylhydrazon,



Im Anschluss an die obige Untersuchung haben wir auch einige Versuche mit dieser zuerst von Zincke und Thelen¹⁹⁾ dargestellten Verbindung ausgeführt. Zuletzt hat sich Kostanecki²⁰⁾ mit ihr beschäftigt, der zu anderen Schlüssen bezüglich ihrer Constitution kommt und sie als eine Dioxyazoverbindung

¹⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1809; **21**, 2200.

²⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 3163. Die von Kostanecki citirte Formel ist falsch, Zincke und Thelen haben die Verbindung wie oben formulirt.

ansieht; es ist ihm gelungen, ein Diacetylderivat darzustellen, während Zincke und Thelen nur eine Monoacetylverbindung erhielten. An der Existenz dieser Verbindung scheint Kostanecki zu zweifeln.

Wir haben nun die Versuche wiederholt und gefunden, dass man es vollständig in der Gewalt hat, die Mono- oder Diacetylverbindung zu erhalten. Erstere bildet sich, wenn nur einige Minuten mit Essigsäureanhydrid gekocht wird, letztere bei längerem Kochen unter Zusatz von Natriumacetat.

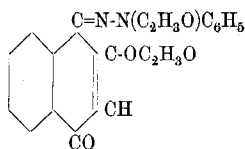
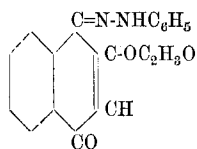
Die *Monoacetylverbindung* krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, tiefrothen, glänzenden Nadeln, welche bei 173° schmelzen.

0,1235 g gaben 0,3182 CO_2 und 0,0529 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$	
C	70,54	70,28
H	4,60	4,79

Die *Diacetylverbindung* erhielten wir in kleinen orangerothen Nadeln, welche bei 123° schmelzen, ganz in Uebereinstimmung mit den Angaben von Kostanecki.

Die folgenden Formeln bringen unserer Meinung nach diese Acetylverbindungen zum Ausdruck:



Reduction des Hydrazons und der Acetylverbindungen. Ueberführung in Amidodioxynaphtalin. Aus dem Hydrazon haben wir abgesehen von Oxynaphtochinon keinen gut charakterisirten Körper durch Reduction erhalten können. Zinnchlorür

²¹⁾ Zincke und Thelen fanden den Schmelzpunkt etwas höher, bei $178-179^{\circ}$; den Schmelzpunkt des Hydrazons fanden auch wir bei $228-230^{\circ}$, während Kostanecki $218-220^{\circ}$ angiebt.

wirkt in alkoholischer Lösung auf das Hydrazon nicht ein; Zinkstaub reducirt es bei Gegenwart von Essigsäure oder Salzsäure sehr leicht; die farblose Lösung färbt sich an der Luft sofort bräunlich, auf Zusatz von concentrirter Salzsäure scheidet sich kein salzsaures Salz der Amidoverbindung ab. Oxydirt man die von Zinkstaub abfiltrirte Flüssigkeit mit etwas Eisenchlorid, verdünnt mit Wasser und zieht mit Aether aus, so hinterlässt dieser beim Verdunsten einen gelblichen, krystallinischen Rückstand, der mit Sodalösung gekocht Oxynaphtochinon liefert.

Auch bei Gegenwart von Alkali lässt sich die Reduction des Hydrazons durch Zinkstaub erreichen, es wird Anilin frei; die farblos gewordene Lösung färbt sich rasch braunroth und giebt nun auf Zusatz von Säure Oxynaphtochinon.

Aus den beiden Acetylverbindungen lässt sich dagegen durch Reduction eine Amidoverbindung gewinnen; das Diacetyl-derivat liefert gleichzeitig *Acetanilid*, erkannt durch Krystallform und Schmelzp. (113°), die Monacetylverbindung giebt Anilin.

Man löst die Diacetylverbindung in heissem Alkohol, setzt ausreichend Zinkstaub hinzu und dann unter Schütteln nach und nach verdünnte Essigsäure, bis völlige Farblosigkeit eingetreten ist. Die filtrirte Flüssigkeit, welche sich etwas an an der Luft färbt, wird mit viel concentrirter Salzsäure versetzt, wodurch reichliche Abscheidung kleiner Krystallblättchen erfolgt, welche abfiltrirt, in wenig heissem Wasser gelöst und wieder mit concentrirter Salzsäure ausgefällt werden.

Ueber Schwefelsäure getrocknet wurden sie analysirt.

0,1648 g gaben 0,3426 CO_2 und 0,0710 H_2O .

0,1730 g „ 0,1145 AgCl.

Daraus ergibt sich die Zusammensetzung: $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{Cl}$.

	Berechnet	Gefunden
C	56,72	56,70
H	4,71	4,82
Cl	16,76	16,36

Es ist wohl nicht zweifelhaft, dass hier das *salzsaure Salz* eines *Amidodioxynaphtalins*, $C_{10}H_5-(OH)_2NH_2HCl$ (1, 3, 4, NH_2 an 4) vorliegt. Es bildet perlmutterglänzende Blättchen, in Alkohol und in Wasser in der Wärme leicht löslich, in Salzsäure schwer löslich. Alkali löst es mit grüner Farbe unter Freimachen von Ammoniak. Beim Stehen an der Luft wird die Lösung braunroth, auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich Oxynaphtochinon aus.

Die freie *Amidoverbindung* lässt sich aus dem salzsauren Salz durch Natriumacetat abscheiden; sie bildet farblose, zu warzenförmigen Aggregaten vereinigte Kryställchen, welche bei 130° violett werden und bei 162° zu einer blauen Flüssigkeit schmelzen. Beim Liegen an der Luft wird es ebenfalls blau; auch die Lösungen in Alkohol, Aceton, Eisessig nehmen rasch eine blaue Farbe an.

Aus dem *salzsauren Salz* hofften wir das zweite Oximidonaphtol durch Oxydation erhalten zu können; aber welches Oxydationsmittel wir auch anwandten, immer bildete sich gleichzeitig Oxynaphtochinon. Die besten Resultate wurden mit Wasserstoffsuperoxyd erhalten. So dargestellte Präparate bildeten braunrothe glänzende Kryställchen; die Analyse ergab einen Gehalt von 3,5 bis 3,8 pC. Stickstoff, während sich für ein Oximidonaphtol 8,11 pC. berechnen.
