

**298. Th. Zincke: Ueber Phenylhydrazinderivate der Chinone.**

Vorläufige Mittheilung.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 28. Juni.)

Die in diesen Berichten mitgetheilten Versuche über die Einwirkung von Aminen auf Chinone haben zu zahlreichen, zum Theil recht interessanten Verbindungen geführt und unsere Kenntnisse der Chinone nach verschiedenen Richtungen erweitert. Für die in den Vordergrund tretende Frage nach der Stellung der Sauerstoffatome in den Chinonen dürften dieselben indessen keine allzugrosse Bedeutung beanspruchen können.

Ich habe deshalb schon vor längerer Zeit die Untersuchung der Chinone weiter auszudehnen gesucht und an Stelle von Aminen Hydroxylamin und Phenylhydrazin in Anwendung gebracht. Die Versuche mit dem schwer zugänglichen Hydroxylamin sind, als V. Meyer seine ausgedehnten Untersuchungen begann, liegen geblieben, die mit Phenylhydrazin habe ich in neuerer Zeit, da E. Fischer die Chinone nicht in den Kreis seiner Versuche ziehen will, fortgeführt und möchte ich mir durch diese Mittheilung die weitere Untersuchung sichern.

Einige Chinone wie z. B. Benzo-, Tolu- und Thymochinon reagieren in alkoholischer oder essigsaurer Lösung lebhaft und unter Gasentwicklung auf Phenylhydrazin; Wasser fällt aus den nur wenig gefärbten Lösungen harzige oder ölige Körper, welche vorläufig nicht untersucht worden sind. In ähnlicher Weise reagieren die Halogenderivate des Benzochinons und wird die eintretende Reaktion wahrscheinlich auf einer Oxydation des Phenylhydrazins beruhen. Weniger energisch ist dieselbe bei Anwendung von salzsaurem Phenylhydrazin, doch ist es auch so nicht gelungen, mit den genannten Chinonen gut charakterisirte Verbindungen zu erhalten.

Sehr glatt reagieren dagegen  $\beta$ -Naphtochinon, Phenanthrenchinon,  $\alpha$ -Oxynaphtochinon, sowie der Aethyläther des letzteren und auch aus dem Oxythymochinon und dem  $\alpha$ -Naphtochinon scheinen sich gut krystallisirende Verbindungen darstellen zu lassen, während Anthrachinon ohne Einwirkung ist.

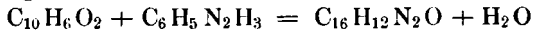
Die aus  $\beta$ -Naphtochinon und aus Phenanthrenchinon entstehenden Verbindungen habe ich jetzt in Gemeinschaft mit Hrn. F. Brauns zu untersuchen begonnen.

Das  $\beta$ -Naphtochinon-Phenylhydrazin erhält man, wenn  $\beta$ -Naphtochinon mit einer genügenden Menge von Alkohol oder Eisessig übergossen und dann eine wässrige Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin zugesetzt wird. Die Flüssigkeit färbt sich bald dunkelroth und unter schwacher Gasentwicklung setzen sich reichlich kleine

rothe Krystallnadelchen ab, welche abfiltrirt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden.

So dargestellt bildet die Verbindung prachtvolle, lange, tiefrothe Nadeln von röthlich-goldigem Metallglanz; dieselben schmelzen bei 138°. lösen sich ziemlich leicht in heissem Alkohol und heisser Essigsäure, und sind in Wasser unlöslich. Verdünnte Kali- oder Natronlauge löst kleine Quantitäten der Verbindung auf; sie scheint indessen keine Salze zu bilden, wie die Anilinverbindung des  $\beta$ -Naphtochinons; auch von verdünnten Säuren wird etwas gelöst, ohne dass die Verbindung eigentliche basische Eigenschaften besitzt. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit violettrother Farbe, beim Verdünnen mit Wasser fällt die Verbindung unverändert aus.

Verschiedenen Analysen zufolge besitzt das  $\beta$ -Naphtochinonhydrazin die Zusammensetzung:  $C_{16}H_{12}N_2O$ ; sie dürfte sich also wohl nach der Gleichung:



gebildet haben, die Einwirkung des Phenylhydrazins also in anderer Weise verlaufen sein, wie die des Anilins.

Welche Wasserstoffatome des Phenylhydrazins als Wasser austreten, ist noch nicht entschieden worden. Wir haben bis jetzt nur feststellen können, dass die Verbindung in ein bei 120° schmelzendes blass-röthliches Acetylderivat übergeführt werden kann. Eine Spaltung in Phenylhydrazin und  $\beta$ -Naphtochinon ist noch nicht geglückt und die obige Interpretation kann daher nur als vorläufige gelten.

Außer der eben beschriebenen Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Phenylhydracin auf  $\beta$ -Naphtochinon noch eine zweite leicht lösliche Verbindung, welche sich bisweilen in weissen leichten Nadeln beim Verdünnen der Mutterlauge mit Wasser ausscheidet. In reinem Zustand haben wir dieselbe noch nicht erhalten können.

Das Phenanthrenchinonhydrazin kann in ganz derselben Weise dargestellt werden, doch ist es hier zweckmässig, die Einwirkung in der Wärme vor sich gehen zu lassen. Die Verbindung scheidet sich in schönen, glänzenden, hellrothen, breiten Nadeln oder Blättchen ab, ist in heissem Alkohol ziemlich schwer löslich, leichter in heisser Essigsäure; sie schmilzt bei 165°. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit violetter Farbe gelöst, beim Verdünnen mit Wasser scheidet sie sich unverändert aus. Essigsäureanhydrid ist ohne Einwirkung.

Die Analyse führte zu der Formel:  $C_{20}H_{14}N_2O$ , so dass auch hier die Reaktion unter Austritt von Wasser verlaufen ist, analog der Einwirkung von Ammoniak auf Phenanthrenchinon.

Auch hier entsteht neben der beschriebenen Verbindung noch eine zweite, vielleicht sauerstofffreie Verbindung, welche dem Methylaminderivat entsprechen könnte.