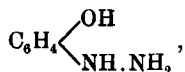
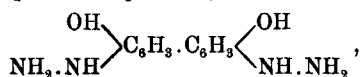


mehren. Auch gelang es nicht, durch Erhitzen von 7-Oxy- β -Naphtylhydrazin mit Hydrazinhydrat und Hydrazinsulfit größere Mengen des 2,7-Naphtylendihydrazins zu erhalten; das Reaktionsgemenge blieb in der Hauptsache unverändert.

Phenolhydrazine sind bis jetzt nur sehr wenig untersucht worden. Altschul¹⁾ hat einige Derivate des p-Oxyphenylhydrazins,



wie das Chlorhydrat, das Oxalat und das Nitrosohydrazin in Händen gehabt; die freie Base konnte er wegen ihrer großen Zersetzlichkeit nicht erhalten. Weiter ist dann noch von Kunze²⁾ das Biphenoldihydrazin,



dargestellt worden. Weitere Körper, die gleichzeitig Phenol und Hydrazin sind, konnten wir in der Literatur nicht auffinden.

Das 7-Oxy- β -Naphtylhydrazin verhält sich in seinen meisten Eigenschaften vollkommen analog den gewöhnlichen primären Hydrazinen. Die freie Base bildet in reinem Zustande fast farblose, sehr feine Blättchen, die in siedendem Alkohol und Wasser ziemlich leicht löslich sind. Beim Stehen an der Luft färbt sich die Base und ihre Lösungen bald rot. Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden bei gelindem Erwärmen reduziert.

Das 7-Oxy- β -Naphtylhydrazin ist, trotzdem es eine freie Hydroxylgruppe enthält, in Alkalien vollkommen unlöslich. Um zu sehen, ob das 7-Oxy- β -Naphtylamin ein analoges Verhalten zeigt, haben wir dieses nach dem Verfahren von Bucherer³⁾ durch Erhitzen von 2,7-Dioxynaphtalin mit Ammonsulfit und wäßrigem Ammoniak dargestellt; es zeigte sich, daß dieses im Gegensatz zu dem 7-Oxy- β -Naphtylhydrazin in wäßrigen Alkalien leicht löslich ist. Das 7-Oxy- β -Naphtylamin zeigt also vom 7-Oxy- β -Naphtylhydrazin einen tiefgehenden Unterschied.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 57, 202.

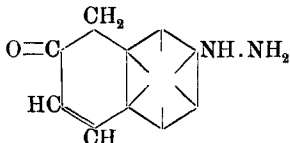
²⁾ Ber. 21, 3333 (1888).

³⁾ Dies. Journ. [2] 69, 49.

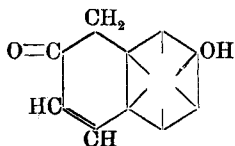
Man kann vielleicht den Unterschied dadurch ausdrücken, daß man dem 7-Oxy- β -Naphtylamin die normale Formel eines Phenols:



dem 7-Oxy- β -Naphtylhydrazin die tautomere Formel eines Ketons zuschreibt:

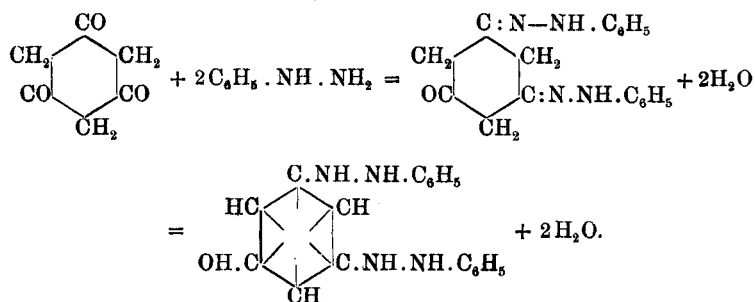


Damit wäre die Unlöslichkeit des Phenolhydrazins in Alkalien durch eine Formel ausgedrückt. Das 2,7-Dioxy-naphtalin selbst zeigt schon ein eigentümliches Verhalten, da es nur mit einem Molekül eines Diazokörpers gekuppelt werden kann, während andere Dioxynaphtaline, wie z. B. das 2,3-Dioxynaphtalin, glatt mit 2 Mol. eines Diazokörpers zusammentreten. Deshalb kann auch dem 2,7-Dioxynaphtalin selbst eine tautomere Formel zuerteilt werden:



Daß die beiden Hydroxylgruppen sich auch verschieden gegen Hydrazin verhalten, ist schon weiter oben erwähnt worden; die eine Hydroxylgruppe läßt sich ja außerordentlich viel leichter durch die Hydrazinogruppe ersetzen, als die andere. Dieses Verhalten aber spricht wiederum gegen die Tautomerisation der einen Hydroxylgruppe, da man doch annehmen sollte, daß eine Ketogruppe sehr viel leichter mit Hydrazin reagiert, als eine Hydroxylgruppe, wie dies ja auch von Phloroglucin bekannt ist. Bei diesem lassen sich, wie Baeyer und Kochendörfer¹⁾ gezeigt haben, zwei Hydroxyl- bezw. Ketogruppen glatt durch den Phenylhydrazinrest ersetzen:

¹⁾ Ber. 22, 2189.

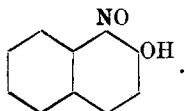


Baeyer schreibt die große Reaktionsfähigkeit des Phloroglucins dem Phenylhydrazin gegenüber der Ketoform zu. Ein ganz gleiches Verhalten sollte man bei Annahme der Ketoformel auch vom 2,7-Dioxynaphtalin und 7-Oxy- β -Naphtylhydrazin erwarten. Wie aber weiter oben ausgeführt wurde, ist dies nicht der Fall. Die Reaktionsträgheit gegenüber Hydrazinhydrat und die Unlöslichkeit in Alkalien läßt sich nach unseren heutigen Kenntnissen nicht durch eine Konstitutionsformel ausdrücken.

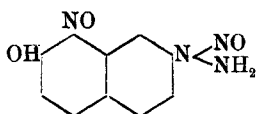
Ein eigentümliches Verhalten zeigt das 7-Oxy- β -Naphtylhydrazin in alkalischer Suspension gegenüber freiem Sauerstoff. Gießt man eine wäßrige Lösung des salzsauren oder schwefelsauren Salzes in wäßrige Kalilauge, so scheidet sich das Hydrazin in feiner Verteilung aus; leitet man durch diese Suspension längere Zeit einen Luftstrom, so geht das Hydrazin allmählich mit roter Farbe in Lösung. Aus der roten Lösung kann durch Kohlensäure ein Farbstoff gefällt werden, der leider nicht kristallisiert erhalten werden konnte. Der Körper ist sehr schwer verbrennlich; mehrere Stickstoffbestimmungen ergaben den außerordentlich niedrigen Wert von nur 3% N. Andere Oxyhydrazine geben ebenfalls bei der Oxydation in alkalischer Lösung derartige Farbstoffe; jedenfalls wurde aus dem 3-Oxy- β -Naphtylhydrazin nach diesem Verfahren ebenfalls ein roter Farbstoff erhalten.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das 7-Oxy- β -Naphtylhydrazin entsteht ein Nitrosohydrazin, aber nicht das normale, sondern die Analysen deuten auf einen Körper hin, der noch eine weitere Nitrosogruppe enthält. Wahrscheinlich ist die zweite Nitrosogruppe in den Kern eingetreten. Läßt

man auf β -Naphthol salpetrige Säure einwirken, so entsteht das 1-Nitroso- β -Naphthol:



Wahrscheinlich ist nun, daß bei dem Dinitrosokörper aus dem 7-Oxy- β -Naphthylhydrazin die eine Nitrosogruppe in dieselbe Stellung zu der Hydroxylgruppe getreten ist, während die andere normalerweise den Wasserstoff der sekundären Aminogruppe des Hydrazinrestes substituiert hat. Dem Körper würde also die Konstitution:

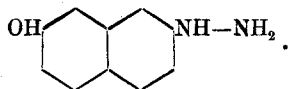


zukommen. Dieses Derivat des 7-Oxy- β -Naphthylhydrazins ist merkwürdigerweise in Alkalien löslich; es hat also die Konstitution eines wahren Hydroxylkörpers. Die Versuche wurden sowohl mit salzsaurem, als auch mit schwefelsaurem 7-Oxy- β -Naphthylhydrazin in wäßriger Lösung vorgenommen; die berechnete Menge Natriumnitrit wurde unter Kühlung hinzugefügt. Es entstehen, je nach den Temperaturbedingungen, hellrot gefärbte Niederschläge von verschiedenem Schmelzpunkt, der über 300° steigt, wenn das Produkt in Kalilauge gelöst und mit Kohlensäure wieder ausgefällt wird; hierbei findet jedenfalls eine Polymerisation statt. Der Körper ist sehr schwer verbrennlich.

Im übrigen verhält sich das Hydrazin vollkommen analog den gewöhnlichen primären Hydrazinen. Es verbindet sich mit 1 Mol. einer einbasischen Säure zu Salzen, die in Wasser leicht löslich sind. Mit Aldehyden gibt es normale Hydrazone, mit Cyansäure ein Semicarbazid, mit Phenylsenföl ein Phenylthiosemicarbazid, mit Acetessigester und Propylaceton Derivate des Pyrazolons bzw. Pyrazols. Von Kupferlösung wird es, je nach den Versuchsbedingungen, in normaler Weise zu β -Naphthol bzw. Chlornaphthol oxydiert.

Das bei der Reaktion als Nebenprodukt entstehende 2,7-Naphthylendihydrazin konnte wegen Mangel an Material nicht eingehend untersucht werden.

Experimenteller Teil.

7-Oxy- β -Naphtylhydrazin,

45 g 2,7-Dioxy-naphtalin werden in einer Reibschale mit 15 g Hydrazinsulfit innig verrieben, das Gemisch in einem Kolben mit eingeschliffenem Kühler mit 100 ccm 45 prozent. Hydrazinhydrat übergossen und in einer Wasserstoffatmosphäre 8 Stunden lang auf 120° – 125° erhitzt. Nach 3–4 stündigem Erhitzen beginnt das 7-Oxy- β -Naphtylhydrazin sich als braungelbe kristalline Masse abzuscheiden. Nach Beendigung der Reaktion wird abgekühlt, das ausgeschiedene Phenolhydrazin abgesaugt, mit viel 95 prozent. Alkohol nachgewaschen und im Vakuumexsikkator über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 43 g = 82 % der Theorie. Wird das Erhitzen nicht in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen, so ist die Ausbeute viel geringer.

Zur Reinigung kann das rohe 7-Oxy- β -Naphtylhydrazin aus heißem Wasser umkristallisiert werden. Besser verfährt man jedoch, namentlich wenn größere Mengen zu verarbeiten sind, in der Weise, daß man das rohe Hydrazin mit viel Wasser erhitzt, durch Zusatz von Essigsäure in Lösung bringt, von etwas Ungelöstem abfiltriert und die erkaltete Lösung mit Ammoniak fällen. Das so gewonnene schon reinere 7-Oxy- β -Naphtylhydrazin enthält immer noch geringe Mengen 2,7-Naphtylendihydrazin; um es von diesem zu befreien, muß es mehrmals aus Alkohol umkristallisiert werden; das schwerer lösliche Dihydrazin bleibt zurück.

Das aus Alkohol umkristallisierte 7-Oxy- β -Naphtylhydrazin bildet fast farblose Blättchen, die bei 176° unter Gasentwicklung und Schwärzung schmelzen; das zuerst fast farblose Produkt färbt sich beim längeren Liegen an der Luft oberflächlich rot. 1 g 7-Oxy- β -Naphtylhydrazin löst sich in ca. 25 ccm siedendem 95 prozent. Alkohol; ist unlöslich in Äther, ziemlich leicht löslich in siedendem Benzol, Toluol, Xylol und Wasser. Von verdünnten Säuren wird es leicht gelöst, nicht

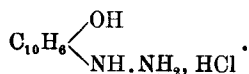
aber von Alkalien. Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden bei gelindem Erwärmen mit dem Hydrazin reduziert.

0,1167 g	Substanz	gaben	0,2805 g	CO ₂	und	0,0670 g	H ₂ O.
0,1300 g	„	„	0,3103 g	CO ₂	und	0,0700 g	H ₂ O.
0,1536 g	„	„	21,5 ccm	N bei 19°	und	751 mm.	
0,1390 g	„	„	19,8 ccm	N bei 19,5°	und	749 mm.	
0,1081 g	„	„	15,0 ccm	N bei 19°	und	767 mm.	

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ ON ₂ :		Gefunden:		
C	68,96		65,55	65,10	— %
H	5,74		6,41	6,03	— „
N	16,09		15,90	16,09	16,09 „
O	9,19		—	—	— „

Weshalb die Zahlen für Kohlenstoff so schlecht stimmten, konnte nicht ermittelt werden.

Salzsaures 7-Oxy- β -Naphtylhydrazin,

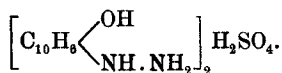


2 g fein gepulvertes 7-Oxy- β -Naphtylhydrazin werden in 40 ccm Wasser suspendiert, das Gemisch schwach erwärmt und durch Zusatz von 5 ccm doppelt normaler Salzsäure das Hydrazin gelöst; die filtrierte Lösung wird nach dem Erkalten mit einem großen Überschuß von konzentrierter Salzsäure versetzt, das ausgefallene salzsaure Salz abgesaugt, mit 20 prozent. Salzsäure nachgewaschen und im Vakuumexsikkator über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Schwach rötlich gefärbte kristalline Masse, die sich leicht in Wasser löst. Schmelzp. bei ca. 192°.

0,1531 g Substanz gaben 18,5 ccm N bei 16° und 745 mm.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₁ ON ₂ Cl:	Gefunden:
N	13,33	13,81 %.

Schwefelsaures 7-Oxy- β -Naphtylhydrazin,



1 g fein gepulvertes 7-Oxy- β -Naphtylhydrazin wird unter Erwärmen in 5 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst; nach dem Erkalten scheidet sich das Salz ab. Es wird abgesaugt,

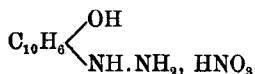
150 Franzen u. Deibel: Über 7-Oxy- β -Naphtylhydrazin.

gut mit Alkohol nachgewaschen und im Vakuumexsikkator über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Außerordentlich feine, schwach rötlichblaue Kriställchen, die bei 232° unter Zersetzung schmelzen.

0,1426 g Substanz gaben 15,6 ccm N bei 17° und 758 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2N_4S$:	Gefunden:
N	12,55	12,66 %.

Salpetersaures 7-Oxy- β -Naphtylhydrazin,



7-Oxy- β -Naphtylhydrazin wird in Alkohol gelöst, die Lösung mit kalter Salpetersäure versetzt und in eine Kältemischung gestellt. Das sich allmählich abscheidende Nitrat wird abgesaugt, mit verdünnter Salpetersäure nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Schwach violett gefärbte kristalline Masse; Schmelzp. 173° unter Zersetzung. Das Salz zersetzt sich beim Aufbewahren nach einiger Zeit.

0,1787 g Substanz gaben 18,4 ccm N bei 18° und 735 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}O_4N_3$:	Gefunden:
N	17,72	17,31 %.

Oxydation des Hydrazins in alkalischer Suspension durch den Luftsauerstoff.

8 g schwefelsaures 7-Oxy- β -Naphtylhydrazin werden in 200 ccm Wasser gelöst und eine wäßrige Lösung von 2 g Kalihydrat hinzugefügt, wobei sich das 7-Oxy- β -Naphtylhydrazin in sehr fein verteilter Form ausscheidet. Dann wird vier Stunden lang ein kohlenstofffreier Luftstrom hindurchgesaugt, wobei das Hydrazin allmählich mit dunkelroter Farbe in Lösung geht. Zum Schluß wird von etwas Ungelöstem abfiltriert, das Reaktionsprodukt durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt, abgesaugt, gut mit Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Schwarzbraunes Pulver, welches beim Reiben stark elektrisch wird. Ausbeute 5,5 g.

0,2080 g Substanz gaben 0,5699 g CO_2 und 0,0793 g H_2O .

0,1510 g „ „ 4,4 ccm N bei 19° und 748 mm.

0,2440 g „ „ 6,6 ccm N bei 18° und 752 mm.

0,1799 g „ „ 4,8 ccm N bei 22° und 758 mm.

		Gefunden:		
C	74,72	—	—	%
H	4,27	—	—	„
N	3,99	— 3,09	— 3,02	„.

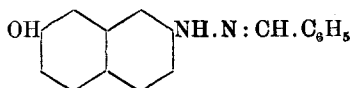
Einwirkung von salpetriger Säure auf
7-Oxy- β -Naphtylhydrazin.

1,5 g schwefelsaures 7-Oxy- β -Naphtylhydrazin werden in 200 ccm kochendem Wasser gelöst, filtriert und auf 0° abgekühlt. Hierzu wird eine Lösung von 0,3 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser gegeben und das Ganze einige Zeit sich selbst überlassen. Die Flüssigkeit trübt sich bald und es fällt ein schwach rot gefärbter Körper aus. Der Niederschlag wird abgesaugt, gut mit Wasser nachgewaschen und im Vakuum-exsikkator getrocknet. Schmelzp. 124°.

0,1249 g Substanz gaben 26,4 ccm N bei 17,5° und 750 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_8N_4O_3$:	Gefunden:
N	24,33	24,13 %.

Benzyliden-7-Oxy- β -Naphtylhydrazin,



7-Oxy- β -Naphtylhydrazin wird in siedendem 95 prozent. Alkohol gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge frisch destilliertem Benzaldehyd versetzt; das Hydrazone fällt sofort kristallinisch aus. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und aus Benzol umkristallisiert. Weißlichgelbe Blättchen, die bei 233° schmelzen. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

0,1208 g Substanz gaben 10,9 ccm N bei 15° und 764 mm.

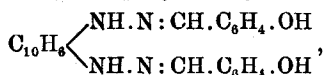
	Berechnet für $C_{17}H_{14}ON_2$:	Gefunden:
N	10,68	10,63 %.

o-Oxybenzyliden-7-Oxy- β -Naphtylhydrazin,



Nicht umkristallisiertes 7-Oxy- β -Naphtylhydrazin wird in siedendem 95 prozent. Alkohol gelöst und mit etwas mehr als

der berechneten Menge frisch destilliertem Salicylaldehyd versetzt; es scheidet sich sofort ein geringer kristalliner Niederschlag ab, der aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzpunkt 284° zeigt. Eine Stickstoffbestimmung stimmte annähernd auf das o-Oxybenzyliden-2,7-Naphtylendihydrazon:

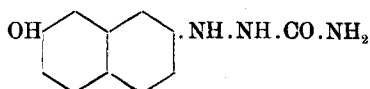


verunreinigt jedenfalls durch geringe Mengen des 3-Oxybenzyliden-7-Oxy- β -Naphtylhydrazins, von dem es nicht getrennt werden konnte. Das Filtrat wird mit Wasser bis zur Trübung versetzt; beim Abkühlen scheidet sich dann das o-Oxybenzyliden-7-Oxy- β -Naphtylhydrazin vom Schmelzp. 223° ab.

0,1224 g Substanz gaben 10,7 ccm N bei 16° und 748 mm.

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$:	Gefunden:
N	10,07	10,02 %.

7-Oxy- β -Naphtylsemicarbazid,

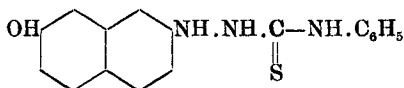


1 g salzsaures 7-Oxy- β -Naphtylhydrazin wird in 20 ccm Wasser gelöst und mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 0,4 g Kaliumcyanat versetzt, wobei sich das Semicarbazid sofort ausscheidet. Aus Alkohol umkristallisiert, rotviolette Kriställchen, die bei 228° schmelzen.

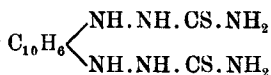
0,1417 g Substanz gaben 23,6 ccm N bei 17° und 748 mm.

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$:	Gefunden:
N	19,35	19,10 %.

7-Oxy- β -Naphtylthiosemicarbazid,



1 g nicht umkristallisiertes 7-Oxy- β -Naphtylhydrazin wird mit 50 ccm absolutem Alkohol und 1 g Phenylsenföl 5 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Es scheidet sich allmählich ein Niederschlag aus, der in allen Lösungsmitteln unlöslich ist, und dessen Analyse ergab, daß wahrscheinlich das Phenylthiosemicarbazid des 2,7-Naphtylendihydrazins vorlag:

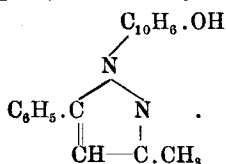


Das Filtrat wird mit ca. 300 ccm Wasser versetzt, wobei sich das 7-Oxy- β -Naphtylphenylthiosemicarbazid in fein verteilter Form ausscheidet. Aus Alkohol umkristallisiert braunweiße Kriställchen, die bei 183° schmelzen.

0,1434 g Substanz gaben 16,5 ccm N bei 16° und 755 mm.

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{ON}_3\text{S}$:	Gefunden:
N	13,59	13,33 %.

7-Oxy- β -Naphtyl-3-methyl-5-phenylpyrazol,

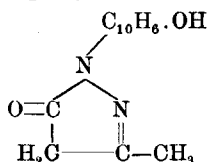


1,5 g 7-Oxy- β -Naphtylhydrazin und 1,3 g Benzoylacetone werden in 7 ccm Alkohol gelöst und einige Zeit lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das gebildete Pyrazolderivat mit Wasser ausgefällt, getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Schmelzp. 199°.

0,2020 g Substanz gaben 15,2 ccm N bei 17° und 758 mm.

	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{ON}_2$:	Gefunden:
N	9,03	8,81 %.

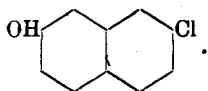
7-Oxy- β -Naphtyl-3-methylpyrazolon,



2 g 7-Oxy- β -Naphtylhydrazin werden mit 4 g frisch destilliertem Acetessigester vermischt und einige Zeitlang auf dem Wasserbade erwärmt; die Reaktionsmasse erstarrt bald. Fast farblose Kristalle, die bei 243° schmelzen.

0,1897 g Substanz gaben 17,2 ccm N bei 20° und 756 mm.

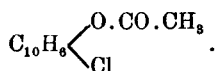
	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$:	Gefunden:
N	11,66	11,53 %.

7-Oxy-2-Chlornaphtalin,

In einem mit Tropftrichter verbundenen Kolben wird eine Lösung von 100 g Kupfersulfat in 100 ccm Wasser bis zum beginnenden Sieden erhitzt und eine heiße Lösung von 10 g 7-Oxy- β -Naphtylhydrazin in 200 ccm verdünnter Salzsäure hinzufießen lassen. Nach Beendigung der Reaktion wird das Ausgeschiedene abfiltriert, getrocknet und in einem Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibt eine zähflüssige Masse, welche mit Kalilauge geschüttelt wird; aus der alkalischen Lösung wird das Chlornaphtol durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt und aus Ligroin umkristallisiert. Weiße Blättchen, die bei 126,5° schmelzen. Ausbeute 2 g = 19% der Theorie.

0,1176 g Substanz gaben 0,0920 g AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_7OCl$:	Gefunden:
Cl	19,88	19,35 %.

Acetyl-2-Chlor-7-Oxynaphtalin,

2 g 7-Oxy-2-Chlornaphtalin werden mit 4 g Acetylchlorid einige Zeitlang am Rückflußkühler erwärmt, wobei Lösung eintritt; beim Erkalten kristallisiert das Acetylderivat aus. Weiße Blättchen aus Toluol, die bei 104,5° schmelzen.

0,1102 g Substanz gaben 0,0703 g AgCl.

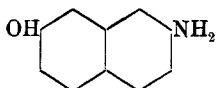
	Berechnet für $C_{12}H_9O_2Cl$:	Gefunden:
Cl	16,10	15,79 %.

Oxydation des 7-Oxy- β -Naphtylhydrazins zu β -Naphtol.

In einem mit Tropftrichter und absteigendem Kühler versehenen Kolben werden 8 g Kupfersulfat und 25 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und allmählich eine Lösung von 4 g 7-Oxy- β -Naphtylhydrazin in einer Mischung von 10 g Eisessig und 100 ccm Wasser hinzufießen lassen. Nach Beendigung

der Reaktion wird das gebildete β -Naphthol durch Einleiten von Wasser übergetrieben. Das so gewonnene β -Naphthol zeigt die in der Literatur angegebenen Eigenschaften.

7-Oxy- β -Naphtylamin,



8 g 2,7-Dioxynaphtalin werden mit 6 g Ammonsulfit innig verrieben und zusammen mit 10 ccm Wasser und 12 ccm 35 prozent. Ammoniak einige Zeitlang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Es tritt zuerst vollständige Lösung ein und nach ca. $\frac{3}{4}$ Stunden beginnt das 7-Oxy- β -Naphtylamin sich auszuschcheiden. Die Reaktion wird unterbrochen, wenn die Masse heftig zu stoßen beginnt. Um das unveränderte 2,7-Dioxynaphtalin und das sich gleichzeitig bildende 2,7-Naphtylendiamin zu beseitigen, wird das Reaktionsprodukt in Alkohol gelöst und die Lösung in mit verdünnter Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen. Das nicht in Lösung gegangene 2,7-Dioxy-naphtalin wird ausgeäthert und die wäßrige Lösung mit Kali übersättigt, wodurch das 2,7-Naphtylendiamin ausfällt. Von diesem wird abfiltriert und aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure das 7-Oxy- β -Naphtylamin ausgefällt. Ausbeute 2 g = 25 % der Theorie. Schmelzp. 201°.

0,1215 g Substanz gaben 9,1 ccm N bei 16° und 753 mm.

Berechnet für $C_{10}H_9ON$:

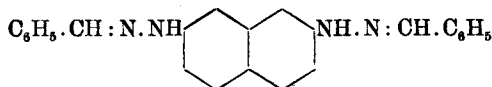
Gefunden:

N

8,80

8,65 %.

Benzyliden-2,7-Naphtylendihydrazin,



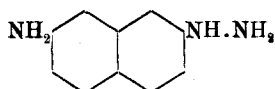
Das beim Reinigen des 7-Oxy- β -Naphthylhydrazins zurückgebliebene 2,7-Naphtylendihydrazin wird mit 95 prozent. Alkohol am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und mit frisch destilliertem Benzaldehyd versetzt; das Hydrazin scheidet sich rasch als gelblichgrüne Masse ab. Abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Schmelzpunkt 186,5°.

156 Franzen u. Deibel: Über 7-Oxy- β -Naphtylhydrazin.

0,1230 g Substanz gaben 16,5 ccm N bei 20° und 756 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{20}N_4$:		Gefunden:
N	15,38	15,26 %.

7-Amino- β -Naphtylhydrazin,

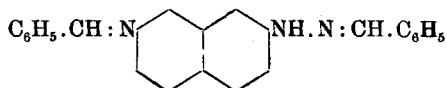


6 g fein gepulvertes 2,7-Naphtylendiamin werden mit 3 g Hydrazinsulfid innig verrieben und unter Zusatz von 18 ccm 45 prozent. Hydrazinhydrat 7 Stunden lang in einer Wasserstoffatmosphäre auf 140°—145° erhitzt. Das Diamin geht bald in Lösung und nach 3 Stunden beginnen sich Krusten des Aminohydrazins abzuscheiden. Nach dem Erkalten wird die Reaktionsmasse in einer Reibschale mit Wasser gut zerrieben, abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute 4 g = 61 % der Theorie. Schmelzp. 184°.

0,1136 g Substanz gaben 23,8 ccm N bei 19° und 756 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3$:		Gefunden:
N	24,27	23,97 %.

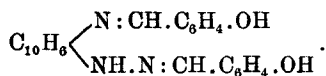
Dibenzyliden-7-Amino- β -Naphtylhydrazin,



2 g 7-Amino- β -Naphtylhydrazin werden in 50 ccm siedendem Alkohol gelöst und mit 2,5 g frisch destilliertem Benzaldehyd versetzt. Das Hydrazon scheidet sich sofort als gelbe Kristallmasse aus. Abgesaugt mit Alkohol nachgewaschen, im Vakuumexsikkator getrocknet und aus Xylol umkristallisiert. Schmelzp. 201,5°.

Berechnet für $C_{24}H_{19}N_3$:		Gefunden:
N	12,03	12,12 %.

Di-o-Oxybenzyliden-7-Amino- β -Naphtylhydrazin,



1,5 g 7-Amino- β -Naphtylhydrazin werden mit 40 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt und 2,3 g Salicylaldehyd hinzu-

gefügt. Das Hydrazon scheidet sich sofort aus. Abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen, im Vakuumexsikkator getrocknet und aus Xylol umkristallisiert. Beginnt bei 169° sich zu zersetzen.

0,1160 g Substanz gaben 10,2 ccm N bei 18° und 762 mm.

0,0881 g Substanz gaben 7,5 ccm N bei 16° und 757 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{18}O_2N_3$:		Gefunden:	
N	11,00	10,19	9,91 %.

84. Versuche über den Ersatz der Hydroxylgruppe durch die Hydrazinogruppe;

von

Hartwig Franzen und Th. Eichler.

Wie der eine von uns früher¹⁾ und in der vorigen Abhandlung zusammen mit W. Deibel gezeigt hat, lassen sich in hydroxylierten Naphtalinen eine oder mehrere Hydroxylgruppen glatt durch die Hydrazinogruppe ersetzen. Wir haben nun versucht, diese Reaktion auf die Benzolreihe zu übertragen, um die bisher unbekannten Phenylendihydrazine kennen zu lernen, allerdings nur mit recht bescheidenem Erfolg. Es gelang nur, ausgehend von Resorcin, einige Kondensationsprodukte des 1,3-Phenylendihydrazins zu erhalten, während das freie Hydrazin nicht dargestellt werden konnte. Die Versuche mit Brenzcatechin, Hydrochinon und Toluylendiamin wurden mit negativem Erfolg angestellt.

Weiter wurde noch der Ersatz der Hydroxylgruppe durch die Hydrazinogruppe in Oxysäuren versucht. Erhitzt man z. B. das Diammoniumsalz der Salicylsäure oder auch das Salicylsäurehydrazid längere Zeit auf höhere Temperatur, so bildet sich das bereits von E. Fischer²⁾ beschriebene 3-Keto-1,3-Dihydroindazol:

¹⁾ Ber. 38, 266 (1905) und dies. Journ. [2] 76, 205 (1907).

²⁾ Ann. Chem. 212, 333.