

Die Phenylvaleriansäure giebt beim Nitriren mit rauchender Salpetersäure sowohl in der Kälte als auch bei 100° ein schwer erstarrendes Nitroprodukt. Bei der Reduction verwandelte sich dies in ein rothes Oel, welches vollkommen in Säuren und in verdünnter Sodalösung in der Kälte löslich war. Es hatte sich also kein Körper vom Charakter des Hydrocarbostyrils gebildet.

Durch die Synthese der Körper aus der Indigogruppe und durch die vorstehende Untersuchung ist der Nachweis geliefert, dass die Amidogruppe in der Orthostellung sich leicht mit dem zweiten und dem dritten Kohlenstoffatom der Seitenkette verbindet, wie es scheint aber nicht mit entfernteren. Zu dem Schluss dieser Ringe ist das Vorhandensein einer Carboxylgruppe nicht nothwendig; so bildet sich z. B. direct ein chinolinähnlicher Körper, wenn das dritte Kohlenstoffatom wie beim Phenyläthylmethylketon in der Ketonform vorhanden ist, und man kann mit grosser Wahrscheinlichkeit voraussagen, dass in allen Fällen, wo das zweite oder dritte Kohlenstoffatom in Form eines Alkohols, eines Aldehydes oder einer Ketongruppe (CO) vorkommt, innere Anhydride gebildet werden, welche entweder der Indol- oder der Chinolingroupen angehören.

Ueber das Resultat dieser Versuche, welche schon in Angriff genommen sind, soll nächstens berichtet werden.

29. B. Goës: Ueber das Diphenyldiimidonaphtol.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie d. Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 17. Januar 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es entsteht durch die Einwirkung von Anilin und Toluidinen auf Diimidonaphtol eine Anzahl sehr schöner Körper, die sich besonders durch ihre Beständigkeit auszeichnen. Die Einwirkung geht unter Ammoniakabspaltung vor sich, indem die beiden Imidwasserstoffe durch Phenylgruppen ersetzt werden.

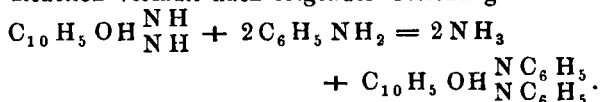
Das Diimidonaphtol wurde leicht nach der Methode von Graebe (Ann. Chem. Pharm. 154, 303.) aus dem unter dem Namen Martiusgelb in dem Handel befindlichen Dinitronaphtolkalium dargestellt. Man erhält nach dieser Methode das salzsaure Diimidonaphtol in schönen, langen, rothbraunen, glänzenden Nadeln. Ich benutzte zu meinen Versuchen hauptsächlich das salzsaure Salz, weil dieses leichter zu erhalten ist als die freie Basis und auch die Einwirkung in der gleichen Weise vor sich ging.

Die Einwirkung von Anilin auf Diimidonaphtol geht am leichtesten und giebt auch sehr gute Ausbeuten; die Einwirkung von den

Toluidinen giebt sehr schlechte Ausbeuten, indem sich hauptsächlich schmierige Nebenpunkte bilden.

Die Einwirkung von Anilin auf Diimidinaphtol findet ungefähr bei 100—130° statt, es tritt starkes Schäumen ein, und es entwickeln sich reichliche Mengen von Ammoniak. Sobald die Masse ruhig geschmolzen und die Ammoniakentwicklung zu Ende, wurde die Reaction als beendet betrachtet. Als Reaktionsmasse erhält man eine schwarzbraune Masse, die sehr leicht schmilzt. Nach mehreren Versuchen fand ich, dass die besten Verhältnisse 1 Theil salzsaures Diimidonaphtol auf 1 Theil Anilin sind; das entspricht ungefähr 1 Mol. Diimidonaphtol auf 2 Mol. Anilin. Bei diesen Verhältnissen scheint fast alles Anilin in Reaction zu treten, denn es wird wenig wiedergewonnen. Die Reaktionsmasse wurde zur Entfernung des überschüssigen Anilins mit Wasserdampf behandelt und dann einige Male mit Wasser ausgekocht. Es bleibt nun eine schwarze, feste Masse zurück, die sich leicht in Alkohol, noch leichter in Aether und Benzol löst. Heisser Alkohol nahm die Masse mit brauner Farbe auf, und man erhielt beim günstigen Verlauf der Reaction schon nach dem Erkalten braune Krystallmassen. Durch mehrmaliges Behandeln mit Thierkohle in alkoholischer Lösung erhält man schliesslich einen sehr schönen, in langen, rothen Nadeln krystallisirenden Körper. Der reine Körper ist sehr schwer in Alkohol löslich, was seine Reinigung sehr erleichtert; in Benzol und Aether ist er sehr leicht löslich, in Wasser unlöslich. Er bildet schöne, in metallisch glänzenden Nadeln krystallisirende Salze, die sich in Wasser mit rother Farbe lösen. Er schmilzt constant bei 182° und lässt sich sublimiren. Der Körper zeichnet sich durch eine sehr grosse Beständigkeit aus, er kann hoch erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen. Salpetrige Säure wirkt nicht auf ihn ein. Auch der Einwirkung von Essigsäureanhydrid widersteht er mit grosser Hartnäckigkeit. Nur beim Kochen mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid oder beim Einschliessen im Rohr mit Essigsäureanhydrid und Erhitzen auf 180—190° wird er schliesslich verändert; man erhält aber dann schmierige Produkte, aus denen keine krystallisirbare Verbindungen erhalten werden konnten. Schwefelsäure wirkt erst bei höherer Temperatur auf den Körper ein und zerstört ihn unter Verkohlung. Durch Zinn und Salzsäure lässt er sich leicht reduciren, besonders in alkoholischer Lösung; die Lösung wird farblos, oxydirt sich aber sehr leicht an der Luft und nimmt wieder die ursprüngliche Färbung an. In Folge der schnellen Oxydation konnte auch das Reductionsprodukt nicht rein erhalten werden.

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



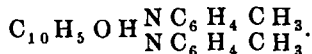
Die Analysen entsprechen gut dieser Formel:

	Gefunden				Berechnet
C	80.87	81.05	81	—	81.48
N	—	—	—	9.1	8.64
O	—	—	—	—	4.94
H	5.2	5.09	5.5	—	4.94.

Ich habe auch ein Platinsalz dargestellt und bestimmt, welches in schönen, kleinen, braunen Blättchen krystallisirt, die in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich sind.

	Gefunden		Die Formel
Pt	18.15	18.3	$(C_{10}H_5OH \begin{matrix} N \\ N \end{matrix} \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} HCl)_2 PtCl_4$ verlangt 18.6.

Die Einwirkung von Toluidinen geht in gleicher Weise vor sich, nur weniger glatt und nicht so lebhaft. Wie schon erwähnt, erhält man aber sehr viele schwarze Nebenprodukte. Ich liess 1 Molekül salzsaures Diimidonaphtol auf 2 Moleküle Paratoluidin einwirken. Die Reaction erfolgt bei 100—130°, jedoch darf man diese Temperatur nicht überschreiten, während eine höhere Temperatur bei der Einwirkung von Anilin nicht von Nachtheil ist. Die Ausbeute ist hier sehr ungünstig und man hatte Mühe, die Verbindung rein zu erhalten. Die Reactionsmasse wurde in gleicher Weise mit Wasserdampf behandelt und mit Wasser ausgekocht, jedoch ein anderes Reinigungsverfahren befolgt. Ich löste die Masse in Alkohol unter Zusatz von Salzsäure und entfernte durch Ausfällen mit Wasser die schmierigen Produkte. In der abfiltrirten, rothen Lösung blieb die salzsaure Verbindung zurück; durch Ausfällen mit Ammoniak erhielt ich einen rothen, flockigen Niederschlag, der dann durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wurde. Der Körper krystallisirt gleichfalls in rothen Nadeln, die aber nicht beständig sind. Charakteristisch für die Substanz ist das allmälige Zerfallen der Nadeln in ein feines Krystallmehl, sogar im Alkohol. Das Krystallmehl besitzt eine bräunliche Farbe, der Körper aber ist der gleiche. Die Substanz zeichnet sich auch durch ihre Beständigkeit aus und besitzt fast die gleichen Eigenschaften wie die Verbindung aus Anilin. Die Analysen stimmen auf die Formel:



Die Substanz liess sich schwer verbrennen und erhielt ich immer etwas Kohlenstoff zu wenig. Auch Orthotoluidin scheint in gleicher Weise auf das Diimidonaphtol einzuwirken, jedoch habe ich die Reactionsprodukte noch nicht näher untersucht.