

Mit dieser Formel steht das Verhalten des Kohlenwasserstoffs, wie ich mit A. Breuer<sup>1)</sup> gezeigt habe, nicht ganz in Einklang und erscheint dieselbe daher fraglich. Ist sie richtig und kommt die Condensation durch den Aldehyd:  $C_6H_5CH_2-COH$  zu Staude, so kann das Phenylmethylglycol keinen derartigen Kohlenwasserstoff liefern; ist sie nicht richtig, findet ein anderer Condensationsvorgang statt, so ist die Bildung eines Kohlenwasserstoffs:  $C_{18}H_{16}$  möglich.

Nach dieser Richtung sollen die Versuche zunächst fortgesetzt werden.

**182. E. Kronfeld: Ueber Oxynaphtochinonimid (Oximidonaphtol) und Amidonaphtochinonimid (Diimidonaphtol).**

[Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 28. März.)

Gelegentlich seiner Untersuchungen über das Oxythymochinon (diese Berichte IX, 1779) hat Liebermann für das sogenannte Oximidonaphtol die Formel  $C_{10}H_5 \left\{ \begin{array}{l} O \\ NH_2 \end{array} \right.$  aufgestellt, während Zincke aus seinen Versuchen (diese Berichte XV, 481) folgern zu müssen glaubt, dass die ältere Formel  $C_{10}H_5 \left\{ \begin{array}{l} O \\ NH \\ OH \end{array} \right.$  die richtigere sei. Erstere Auffassung würde das Oximidonaphtol dem  $\alpha$ -Anilidonaphtochinon,  $C_{10}H_5 \left\{ \begin{array}{l} O \\ NHC_6H_5 \end{array} \right.$  an die Seite stellen, letztere dagegen dem  $\beta$ -Naphtochinoanilid,  $C_{10}H_5 \left\{ \begin{array}{l} O \\ NC_6H_5 \\ OH \end{array} \right.$ . Versuche, welche ich auf Veranlassung von Professor Zincke angestellt habe, zeigen, dass in der That Analogien mit dem  $\beta$ -Naphtochinonanilid vorhanden sind; das Oximidonaphtol zeigt wie dieses, wenn auch in geringerem Maasse, saure Eigenschaften; es vermag Salze zu bilden, während Aether nicht erhalten werden konnten.

Die Darstellung des Oximidonaphtols geschah nach der von Graebe und Ludwig (Ann. Chem. Pharm. 154, 307) angegebenen Methode. Reines, aus Wasser und Salzsäure umkrystallisirtes, salzsaures Amidonaphtochinonimid (Diimidonaphtol) wird in wässriger Lösung mit Ammoniak so lange gekocht, als noch Ammoniak auftritt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1995; XIII, 631; XIV, 1896.

Beim Erkalten scheiden sich rothe, krystallinische Massen aus, die aus viel kochendem Wasser umkrystallisirt werden können. Das gereinigte Oximidonaphtol ist in Wasser schwer löslich, etwas leichter in Alkohol und bildet aus letzterem umkrystallisirt glänzende, ziegelrothe Krystalle, die aus feinen Nadeln bestehen. Beim Erhitzen verkohlt es ohne zu schmelzen.

In verdünntem, kaltem Alkali ist das Oximidonaphtol leicht löslich und scheidet sich bei Zusatz von Säuren unverändert aus. Versetzt man die alkoholische Lösung desselben mit der äquivalenten Menge Natriumalkoholat, so scheidet sich das Natriumsalz in gelben Nadeln aus, dieses giebt in wässriger Lösung mit Chlorcalcium und Chlorbaryum rothgefärbte, undeutlich krystallinische Niederschläge von Calcium- und Baryumsalz, mit Silbernitrat ein dunkelrothes, voluminöses Silbersalz. Das so dargestellte, sorgfältig getrocknete Salz enthielt

37.03 pCt. Silber, während die Formel  $C_{10}H_5 \left\{ \begin{array}{l} O \\ NH \\ OAg \end{array} \right.$  38.32 pCt. Silber

verlangt; bei vorsichtigem Zerlegen mit Säure wurde daraus wieder Oximidonaphtol erhalten. Das Calcium- und Baryumsalz konnte nicht rein erhalten werden, auch bei sorgfältiger Darstellung enthielten die Salze stets freies Oximidonaphtol beigemengt. Beim Kochen derselben mit Wasser findet Abspaltung von Ammoniak statt; die Lösung enthielt Oxynaphtochinon.

Eine Darstellung der entsprechenden Aether durch Umsetzung des Silbersalzes mit Alkylhalogenen gelang nicht, ebenso wenig die Bildung einer Acetylverbindung.

Diese Resultate sind im Ganzen wenig befriedigend, sie dürften aber doch wohl als ausreichend dafür angesehen werden, dass das Oximidonaphtol dem  $\beta$ -Anilid entspricht; diese Bezeichnung wird daher in Oxynaphtochinonimid umgewandelt werden müssen, welches die Constitution besser ausdrückt.

Das  $\beta$ -Naphtochinouanilid ist sehr gut charakterisirt durch sein Verhalten gegen salpetrige Säure, ich hoffte mit dem Oxynaphtochinonimid eine analoge Verbindung zu erhalten. Salpetrige Säure wirkt allerdings ein, die entstehenden leicht löslichen Verbindungen sind aber schwer zu fassen.

Einige Versuche habe ich dann noch mit dem Diimidonaphtol angestellt, welches, wie auch Liebermann hervorhebt, als Amido-

naphtochinonimid,  $C_{10}H_5 \left\{ \begin{array}{l} O \\ NH \\ NH_2 \end{array} \right.$  aufgefasst werden muss, es würde

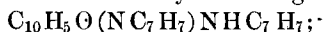
dem Naphtochinondianilid entsprechen, welches besser als Anilidonaphtochinonanilid zu bezeichnen wäre. In essigsaurer Lösung mit Anilin behandelt, geht das sogenannte Diimidonaphtol, wie Zincke

gezeigt hat, leicht in das Anilidonaphtochinonanilid über, welches

Goës schon früher dargestellt hatte und als  $C_{10}H_5 \begin{cases} OH \\ NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases}$  ansah.

Mit derselben Leichtigkeit lassen sich auch Toluidinreste an Stelle der beiden Ammoniakreste bringen, namentlich eignet sich das Paratoluidin, um eine der von Zincke eingehend untersuchten Anilinverbindung analoge Toluidinverbindung zu erhalten.

Erwärmt man das Amidonaphtochinonimid in Eisessig in einem Ueberschuss von Paratoluidin, so fällt durch Wasserzusatz das Reaktionsprodukt aus. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet dasselbe schöne, rothe Krystalle, die jedoch leicht in Pulver zerfallen und bei  $178^{\circ}$  schmelzen. Sie sind leicht in warmem Benzol und Toluol löslich, unlöslich in Aether. Die Analyse bestätigte die Formel:



gefunden C 81.33, H 6.05, N 8.02; berechnet C 81.81, H 5.68, N 7.95 pCt.

Wie die Anilinverbindung, so ist auch die Toluidinverbindung eine schwache, einsäurige Base, deren Salze leicht dargestellt werden können. Die letzteren zeichnen sich sämmtlich durch metallischen Glanz, der namentlich im Anfang intensiv ist, aus. Dargestellt wurden die Salze der Salzsäure, Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Pikrinsäure; dieselben entsprechen vollständig denen der Anilinverbindung und zeigen dieselben Eigenschaften. Aus dem salzsauren Salz lassen sich leicht Doppelsalze mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid, Zinnchlorid darstellen, auch diese bieten keine Unterschiede von denen von Zincke beschriebenen Anilinverbindungen.

### 183. E. Kronfeld: Ueber Bromderivate des Amidonaphtochinonimids. I.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 28. März.)

Aus der vorhergehenden Mittheilung ergibt sich, dass das Oxy-naphtochinonimid,  $C_{10}H_5O(NH)OH$ , im Gegensatz zu dem  $\beta$ -Naphtochinonanilid,  $C_{10}H_5O(NC_6H_5)OH$ , wenig charakteristische Salze und keine Aether liefert. Ich hoffte nun, durch Einführung negativer Atome oder Radikale in die erwähnte Verbindung die sauren Eigenschaften erhöhen und so beständigere Salze erhalten zu können: Zunächst suchte ich ein Bromoxynaphtochinonimid darzustellen. Als Ausgangspunkt sollte salzsaures Amidonaphtochinonimid:

