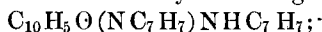


gezeigt hat, leicht in das Anilidonaphtochinonanilid über, welches

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 Anilinverbindungen 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:



dienen, und wurde deshalb die Einwirkung von Brom auf letzteres einer Untersuchung unterworfen. Mehrfache Versuche ergaben, dass die Einwirkung von Brom am besten in wässriger Lösung verläuft, wobei jedoch Produkte erhalten wurden, welche nicht mehr in einfacher Beziehung zu dem Amidonaphtochinonimid oder Oxynaphtochinonimid stehen, sondern augenscheinlich unter Sprengung des einen Benzolringes entstanden sind und gerade hierdurch Interesse darbieten.

Die Einwirkung von Brom habe ich unter verschiedenen Bedingungen vor sich gehen lassen, im wesentlichen aber dieselben Resultate erhalten; am glattesten und ohne Bildung harziger Nebenprodukte verläuft die Reaktion, wenn man eine Lösung von Brom in Bromkalium anwendet und dieser Lösung salzsaures Amidonaphtochinonimid so lange zusetzt, als noch Ausscheidung fester Körper stattfindet; man kann auch umgekehrt die Bromlösung dem in warmen Wasser gelösten, salzsauren Amidonaphtochinonimid zuführen; in beiden Fällen ist überschüssiges Brom ohne störenden Einfluss. Für die Verarbeitung grösserer Mengen ist es am bequemsten, der warmen, wässrigen Lösung so lange freies Brom unter beständigem Umschütteln zutropfen zu lassen, bis die Lösung reichlich Brom im Ueberschuss enthält. Hierbei verschwindet allmählich die dunkelrothe Farbe der Flüssigkeit, und es scheiden sich gelbe, krystallinische Verbindungen aus, verunreinigt durch dunkler gefärbte Produkte; beim längeren Digeriren verschwinden letztere, die wahrscheinlich als Additionsprodukte aufgefasst werden müssen, gleichzeitig tritt schwacher Geruch nach Bromoform auf. Filtrirt man die krystallinischen Ausscheidungen ab und destillirt das stark sauer reagirende Filtrat, so gehen mit den Wasserdämpfen weisse, glänzende Krystallblättchen über, während in der kochenden Flüssigkeit sich allmählich gelbe Körper ausscheiden, deren Menge beim Erkalten und weiteren Eindampfen sich vermehrt. Endlich lässt sich aus der Mutterlauge noch eine weitere Verbindung durch Aether ausziehen.

Meine Untersuchungen beziehen sich vorläufig nur auf die direkt ausgeschiedenen Verbindungen, welche die Hauptprodukte der Einwirkung von Brom auf salzsaures Amidonaphtochinonimid sind. Dieselben enthalten zwei verschiedene Körper, welche durch Chloroform getrennt werden können, und die sich beide durch ihre Beständigkeit gegen Salpetersäure auszeichnen; der in Chloroform lösliche ist stickstofffrei und wird am besten durch Behandlung mit heisser Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) gereinigt (vergleiche unten); der in Chloroform unlösliche lässt sich durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol nach Entfärbung mit Thierkohle oder auch durch Lösen in heissem Toluol reinigen; bequemer ist aber auch hier, namentlich wenn der

Körper dunkler gefärbt ist, vorheriges einmaliges Umkrystallisiren aus Salpetersäure (1.4).

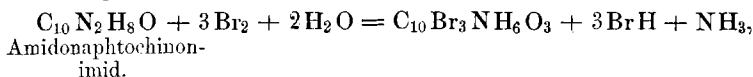
Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in kompakten glänzenden Krystallen, aus heissem Toluol in feinen, weissen, glänzenden Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 213<sup>o</sup>, doch macht sich schon bei 209<sup>o</sup> das Auftreten von freiem Brom bemerkbar.

Die Analysen ergaben folgende Resultate<sup>1)</sup>:

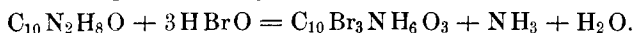
	I.	II.	III.
C	27.56	27.56	27.61 pCt.
H	2.40	1.63	1.78 »
Br	55.65	55.81	— »
N	3.67	—	— »

Hieraus berechnet sich die Formel:  $C_{10}Br_3NO_3H_6$ , welche verlangt: C 28.03, H 1.40, Br 55.09, N 3.27 pCt.

Demnach lässt sich die Einwirkung des Broms durch folgende Gleichung ausdrücken:



oder, die Bildung unterbromiger Säure vorausgesetzt durch:

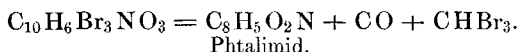


Das Tribromid zeigt das Verhalten einer Säure, ist aber Alkalien gegenüber merkwürdig unbeständig. Mit kaustischem oder kohlenurem Alkali behandelt, tritt Lösung ein, gleichzeitig macht sich der Geruch nach Bromoform bemerkbar, die Flüssigkeit fängt an sich zu trüben und Oeltröpfchen scheiden sich aus. Lässt man die Einwirkung in der Hitze in einem Destillirapparat vor sich gehen, so destilliren mit den Wasserdämpfen reichliche Mengen eines Oeles über, welches durch Eigenschaften, Bromgehalt und Dampfdichte als Bromoform erkannt wurde. (Brom gefunden: 93.85, berechnet: 94.07; Dampfdichte gefunden: 8.38, berechnet: 8.06.) Neben dem Bromoform wurde die Anwesenheit von Ammoniak nachgewiesen, und in der alkalischen Flüssigkeit fand sich Phtalsäure, welche durch ihr Verhalten bei der Sublimation — Uebergang in Anhydrid — erkannt wurde. Um etwaige Zwischenprodukte zu erhalten, wurde die Einwirkung in ganz verdünnter Lösung in der Kälte vor sich gehen gelassen. Ammoniak konnte nun nicht mehr nachgewiesen werden, es fand sich aber ein stickstoffhaltiger Körper mit den Eigenschaften des Phtalimids.

<sup>1)</sup> Die Verbrennungen sind alle mit chromsaurem Blei ausgeführt worden, die Brombestimmung durch Glühen mit Aetzkalk.

Unter diesen Verhältnissen schien es angezeigt, die Einwirkung von Wasser zu untersuchen. Wurde das Tribromid mit Wasser in geschlossener Röhre auf 130—140° erhitzt, so fanden sich Phtalsäure und Ammoniak neben Bromoform und Bromwasserstoff, bei 100° dagegen oder bei andauerndem Kochen fand eine glatte Zersetzung in Bromoform und Phtalimid statt, letzteres, durch Umkrystallisiren gereinigt, schmolz bei 229° und gab beim Kochen mit Alkalien Phtalsäure und Ammoniak; bei der Analyse wurden erhalten: C 64.61, H 3.63, während die Formel verlangt: C 65.30, H 3.40.

Die Zersetzung kann demnach durch die Gleichung ausgedrückt werden:



Kohlenoxyd als solches konnte nicht beobachtet werden, dasselbe verbindet sich wahrscheinlich mit dem Wasser zu Ameisensäure. Der sichere Nachweis der letzteren ist aber nicht gelungen. Die durch Erhitzen der Substanz mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 100° erhaltene, wässrige Lösung reagirte nicht sauer, reducirte aber energisch ammoniakalische Silberlösung, ebenso ein Destillat derselben, doch zeigte ein vergleichender Versuch, dass kleine Mengen von Bromoform diese Reaktion ebenfalls verursachen.

Erhitzt man die Verbindung mit Alkohol in geschlossener Röhre auf 160° mehrere Stunden lang, so tritt eine andere Zersetzung ein. Das erhaltene Produkt ist identisch mit dem durch Erhitzen für sich oder mit Schwefelsäure entstehenden (vergl. unten).

In das Tribromid an Stelle von Brom Radikale, wie  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHC}_6\text{H}_5$  u. s. w. einzuführen, gelang nicht, Ammoniak wirkt fast ebenso energisch wie die Alkalien, und auch Anilin führt beim Erhitzen rasch Spaltung in Bromoform und Phtalimid herbei.

Um das Brom durch Wasserstoff zu ersetzen und so stabilere Verbindungen zu erhalten, wurden verschiedene Reduktionsversuche in saurer Lösung angestellt, bis jetzt sind aber nur ölige, wenig charakteristische Verbindungen abgeschieden worden.

Wie schon oben erwähnt wurde, tritt beim Erhitzen der Verbindung auf den Schmelzpunkt Abspaltung von Brom ein, dem sich beim weiteren Erhitzen Bromwasserstoff beimengt; eine Prüfung der entwichenen Gase mit Barytwasser ergab ausserdem die Anwesenheit von Kohlendioxyd, während als Rückstand ein braunschwarzer Körper blieb. Derselbe wurde durch Lösen in heissem Alkohol und Kochen mit Thierkohle gereinigt; er bildete nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol lange, feine Nadeln, welche in Alkohol schwer, in Chloroform leichter löslich waren und bei 237° schmolzen.

Die Analyse ergab:

C	36.01	pCt.
H	2.07	»
Br	53.70	»
N	4.67	»

Die Ausbeute war stets eine geringe; auch der Versuch, die Zersetzung im luftleeren Raum vor sich gehen zu lassen, hatte keinen besonderen Erfolg; ein sehr gutes Resultat wurde dagegen erhalten als das Tribromid mit Schwefelsäure erwärmt wurde. Erhitzt man mit dieser auf 140° und erhält diese Temperatur, bis kein Brom mehr entweicht, so fällt bei Wasserzusatz zu der erkalteten Lösung ein weisser, voluminöser, in Wasser vollkommen unlöslicher Körper aus, der am geeignetesten aus Eisessig umkrystallisirt wird. Im reinen Zustand bildet dieses Zersetzungsprodukt lange, schwach gelb gefärbte Nadeln, die bei 237° schmelzen und in heissem Alkohol löslich sind.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

	I.	II.	
C	35.50	—	pCt.
H	2.02	—	»
Br	53.53	53.95	»

welche mit den oben erhaltenen ausreichend übereinstimmen. Als wahrscheinliche Formel berechnet sich daraus:  $C_9H_6Br_2NO$ , welche verlangt:

C	35.52	pCt.
H	1.97	»
Br	52.63	»
N	4.60	»

Die Zersetzung würde dann nach folgender Gleichung verlaufen:

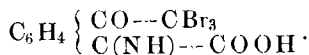


In heissem, verdünntem Alkali ist das Dibromid löslich, beim Erkalten scheiden sich breite, glänzende Blättchen aus, welche ich anfangs für ein entstandenes Salz hielt, die sich aber bei näherer Untersuchung als die unveränderte Verbindung erwiesen. Kocht man jedoch längere Zeit mit Alkali, so tritt eine Veränderung ein; man erhält unter Abspaltung von Bromwasserstoff einen sauren Körper, welchen ich aber zur Zeit noch nicht näher charakterisiren kann.

Erhitzt man das Dibromid so lange mit Schwefelsäure, bis ein Tropfen der Lösung mit Wasser keinen Niederschlag mehr giebt, so wird Phtalsäure gebildet, während Brom, Bromwasserstoff, Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd entweichen.

Versucht man sich über die Constitution des beschriebenen Tribromids eine Vorstellung zu machen, so kommt man, ausgehend von

der Entstehung des Phtalimids und der Abspaltung von Kohlendioxyd beim Erhitzen, welche neben den sauren Eigenschaften auf das Vorhandensein einer Carboxylgruppe schliessen lässt, zu folgender Formel:

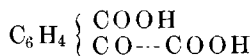


Die Abspaltung des Bromoforms ist hiernach leicht zu verstehen; in vielen Fällen ist schon beobachtet, dass Verbindungen, welche ein Carbonyl neben dreifach gechlortem Kohlenstoffatom enthalten, leicht Chloroform abspalten. Die Zersetzung beim Erhitzen mit Wasser oder beim Behandeln mit verdünntem Alkali würde ganz dem Verhalten des Chlorals entsprechen, wie dieses Chloroform und Ameisensäure liefert, wird hier Bromoform und eine complicirtere Carbonsäure

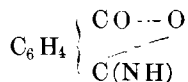


entstehen, durch deren weitere Zersetzung sich wohl das Phtalimid bilden kann.

Ich habe mich bis jetzt vergebens bemüht, jene Säure, welche in naher Beziehung zu der von Zincke und Breuer (diese Berichte XIV, 1896) beschriebenen Säure



steht, zu fassen. Letztere liefert beim Erhitzen Phtalsäureanhydrid, erstere Phtalimid, indem in beiden Fällen Kohlenoxyd und Wasser, resp. Ameisensäure austreten; die Bildung des Phtalimids muss bei Gegenwart von Wasser aber schon bei 100°, bei Gegenwart von Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen. Ob aus dieser Bildung für das Phtalimid die Formel



folgt, lasse ich hier unerörtert.

Für das Dibromid lässt sich zur Zeit noch keine Constitutionsformel aufstellen; da dasselbe beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Phtalsäure übergeht, so steht es der ursprünglichen Substanz jedenfalls noch sehr nahe.

Der in Chloroform lösliche Antheil des ursprünglichen Produktes bleibt nach Abdestillation des Chloroforms als dunkelgelbe, krystallinische Masse zurück; durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und Entfärben mittelst Thierkohle wurden gelbe Nadeln erhalten, welche bei 166° schmelzen. Zweckmässiger ist, wie schon oben erwähnt, die Reinigung mit Salpetersäure, weil durch diese eine vollständige Befreiung von fremden Bestandtheilen erzielt wird. Mit dieser Säure bis zur vollständigen Lösung gekocht, scheiden sich beim Er-

kalten grosse, blätterige Krystalle aus, deren rothgelbe Farbe durch Auswaschen zuletzt mit Wasser hellgelb wird. Einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol genügt, um weisse, blätterige, bei 173<sup>o</sup> glatt schmelzende Krystalle, welche in heissem Benzol und Toluol leicht löslich sind, zu erhalten.

Die Analyse ergab:

	I.	II.	III.
C	35.58	35.57	— pCt.
H	1.60	1.52	— »
Br	52.33	52.68	52.69 »

woraus sich die Formel  $C_9H_4Br_2O_2$  berechnet, welche verlangt:

C	35.52 pCt.
H	1.31 »
Br	52.63 »

Die Untersuchung dieses Körpers ist noch nicht so weit gediehen, dass über seinen Zusammenhang mit dem Tribromid oder Dibromid eine Ansicht ausgesprochen werden könnte; beim Erhitzen mit Wasser im eingeschlossenen Rohr auf 140—150<sup>o</sup> wird er ebenfalls verändert, ebenso beim Erhitzen mit Alkali; Phtalsäure konnte bis jetzt als Zersetzungsprodukt nicht nachgewiesen werden.

Die mitgetheilten Versuche zeigen, dass es, ausgehend von dem Amidoderivate des Naphtochinons, möglich ist, durch Einwirkung von Brom den Benzolring zu sprengen; eine Uebertragung dieser Versuche auf die entsprechenden Chinonderivate der Benzolreihe wird wahrscheinlich sehr interessante Ergebnisse liefern, da hier statt der Phtalsäure einfache Säuren der Fettreihe zu erwarten sein werden, woraus möglicherweise Schlüsse auf die Constitution des Benzols gezogen werden können. Es sollen im hiesigen Institut derartige Versuche in Angriff genommen werden.

An dieser Stelle mag noch darauf hingewiesen werden, dass Versuche, welche hier in Betracht kommen können, schon von H. Weidel und M. Gruber (diese Berichte X, 1137) angestellt worden sind. Dieselben untersuchten eine Reaction, welche derjenigen von Brom auf Amidonaphtochinonimid ganz analog ist. Sie liessen Brom auf Triamidophenol (Diimidoamidophenol wahrscheinlich Diamidochinonimid) einwirken, erhielten jedoch in dem Bromdichromazin,  $C_{18}H_8N_3Br_{11}O_7$  und der Bromdichroinsäure,  $C_{18}H_7Br_{11}O_{11}$ , sehr complicirte Verbindungen, deren erneute Untersuchungen aus den angegebenen Gründen aber von Interesse sein würden.