

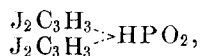
Aus Aether krystallisirt, bildet dieses Propargyltrijodür,



kleine farblose Nadeln von stechendem Geruch und bei 40—41° schmelzend. Es löst sich schwer im kalten Aether, leichter aber im warmen und ist auch leicht selbst im kalten Schwefelkohlenstoff löslich.

Ein Isomeres, das Monojodallylenjodür, $\text{CH}_3::\text{CJ}::\text{CHJ}_3$, das Additionsprodukt des Jod an $\text{CH}_3::\text{C}::\text{CJ}$, ist früher von H. Liebermann beschrieben worden; sein Schmelzpunkt liegt bei 64°.

Ich will noch schliesslich bemerken, dass die Einwirkung von Jod und amorphem Phosphor auf Propargylalkohol als Hauptprodukt nicht $\text{C}_3\text{H}_3\text{J}$, sondern das Additionsprodukt des Joddipropargylphosphit giebt, d. h.



ein in langen, feinen Nadeln krystallisirbarer Körper von sehr stechendem Geruch und bei 48—49° schmelzend. Diese Verbindung habe ich eingehender in meiner Abhandlung über Propargylderivate beschrieben (Annales de la Société scientifique de Bruxelles 1878).

Ein ähnlicher Körper bildet sich als Nebenprodukt zugleich mit $\text{C}_3\text{H}_3\text{J}$ bei der Einwirkung von amorphem Phosphor und Jod auf Allylalkohol.

Die in der vorstehenden Notiz constatirten Thatsachen sind seit langer Zeit von mir aufgefunden worden. Ich theile sie jetzt behufs Vervollständigung früher gemachter Angaben mit.

281. F. Brauns: Ueber die Einwirkung von Anilin und Toluidin auf Nitro- β -naphtochinon.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 16. Mai.)

In einem der letzten Hefte dieser Berichte (XVII, 906) theilt O. Korn eine kurze Notiz über das Nitro- β -naphtochinonanilid mit. Auf Veranlassung von Prof. Zincke habe ich das genannte Nitroderivat im Anschluss an die früher mitgetheilten Versuche schon vor längerer Zeit untersucht; die Uebernahme einer technischen Stellung hat die Beendigung der Arbeit verhindert, gleichwohl dürfte die Mittheilung der erhaltenen Resultate geboten sein, da im hiesigen Institut die Arbeit wieder aufgenommen werden soll.

Bei der Einwirkung von Anilin auf Nitro- β -naphtochinon entstehen zwei verschiedene Körper, je nach den Bedingungen der eine oder der andere in vorwiegender Menge. Löst man 1 Theil Nitronaphtochinon in 10 Theilen heissem Alkohol und setzt 1 Theil Anilin zu, so erstarrt das Ganze bald zu einem rothen, grünlich schimmernden Krystallbrei von Nitronaphtochinonanilid. Die abfiltrirte Flüssigkeit scheidet beim Stehen einen gelblichen, krystallinischen Körper ab; derselbe Körper entsteht in grösserer Menge resp. allein, wenn man von vornherein Anilin im Ueberschuss anwendet und längere Zeit kocht.

Das Nitro- β -naphtochinonanilid, $C_{19}H_4(NO_2)$ $\left\{ \begin{array}{l} O \\ N C_6H_5, \\ OH \end{array} \right.$

schmilzt nach meinen Beobachtungen bei 246—248° (Korn 253°); in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es nur wenig löslich, aus heissem Essigsäureanhydrid lässt es sich umkrystallisiren; es ist eine starke Säure und löst sich leicht in verdünnter Natronlauge, in kohlen saurem Natron und Ammoniak.

Das Baryum, Calcium, Quecksilber, Kupfer- und Silbersalz sind unlöslich, die beiden letzteren zeichnen sich durch hochrothe Farbe aus.

Beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge zersetzt sich das Nitronaphtochinonanilid; von salpetriger Säure wird es nicht verändert. Concentrirte Salpetersäure löst es unter Bildung eines gelben Körpers; Acetylchlorid, sowie Bromwasser geben dunkelgelbe Verbindungen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	
C	66.09	65.74	—	—	65.31 pCt.
H	3.83	3.67	—	—	3.40 »
N	—	—	10.26	9.84	9.53 »

Das gelbe Anilinderivat kann auf die oben erwähnte Weise aus dem Nitronaphtochinon dargestellt werden; reiner erhält man es, wenn das rothe Anilid oder auch das Nitronaphtochinon in Benzol suspendirt längere Zeit mit überschüssigem Anilin stehen bleibt. Durch Umkrystallisiren, am besten aus heissem Eisessig, wird es gereinigt.

Es bildet kleine, gelbe, bei 186° schmelzende Nadeln, ist in heissem Alkohol, sowie in Benzol löslich; es hat nur noch schwach saure Eigenschaften, es löst sich nicht in Ammoniak, nur schwierig in kohlen saurem Natron, in viel verdünnter Natronlauge ist es löslich.

Die Analysen des auf verschiedene Weise gereinigten Produktes führten zu der Formel $C_{16}H_{14}N_2O_4$.

	I.	II.	III.	Gefunden IV.	V.	VI.	VII.	
C	64.91	64.61	64.63	64.59	—	—	—	pCt.
H	4.97	4.94	4.93	5.21	—	—	—	»
N	—	—	—	—	9.78	10.15	10.12	»
				Berechnet				
			C	64.43				pCt.
			H	4.7				»
			N	9.4				»

Danach würde sich das gelbe Anilid von dem rothen durch einen Mehrgehalt von 4 Wasserstoffatomen unterscheiden und könnte dasselbe als Reduktionsprodukt des letzteren angesehen werden. Die Bildungsweise aus dem rothen Anilid durch Einwirkung von Anilin spricht indessen gegen diese Auffassung; es scheint vielmehr das Anilin bei der Bildung des gelben Körpers mitbetheiligt zu sein. Als gewogene Mengen des Nitronaphtochinonanilids mit Anilin bei Gegenwart von Benzol behandelt wurden, wurde mehr gelbes Produkt erhalten, als Nitroanilid angewendet worden war.

0.5 g Nitronaphtochinonanilid gaben 0.638 g gelbes Produkt,
1 g gab 1.284 g gelbes Produkt.

Es ist mir aber bis jetzt nicht gelungen, die Natur des Körpers aufzuklären. Eine Spaltung desselben liess sich mit Natriumäthylat erreichen. Anilin wurde frei und konnte leicht nachgewiesen werden, während die alkalische Lösung einen neuen Körper enthielt, welcher auf Zusatz von Salzsäure sich in gelblich weissen Flocken abschied. Derselbe ist in heissem Wasser leicht löslich, schwieriger in kaltem; in Alkohol, Aether, Eisessig ist er ebenfalls leicht löslich, es gelang aber nicht, ihn in krystallisirtem Zustand zu erhalten. Er schmilzt bei 150°, wird aber schon beim Erhitzen mit Wasser flüssig.

Die Analysen sind mit Substanz von verschiedenen Darstellungen ausgeführt worden; sie stimmen nicht ausreichend überein, um eine Formel aufstellen zu können.

	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	63.61	61.75	63.96	61.96	—	pCt.
H	4.7	4.02	4.72	4.15	—	»
N	—	—	—	—	8.85	»

Dieses Spaltungsprodukt ist sehr beständig, es scheint weder von concentrirter Salpetersäure noch von Natronlauge verändert zu werden; durch Kochen mit Anilin in alkoholischer Lösung wird der ursprüngliche Körper nicht zurückgebildet.

In der Hoffnung, wenigstens die Molekulargrösse des gelben Anilids feststellen zu können, habe ich noch einige Versuche angestellt.

Wie das Nitro- β -naphthochinonanilid durch Einwirkung von Anilin in den fraglichen gelben Körper übergeführt wird, so dachte ich, würde auch ein Bromderivat des ersteren durch Anilin in die entsprechende Verbindung übergeführt werden und der Bromgehalt derselben zur Berechnung des Molekulargewichts ausgereicht haben.

Eine Bromverbindung lässt sich durch Einwirkung von *p*-Bromanilin auf Nitro- β -naphthochinon erhalten; sie gleicht sehr dem beschriebenen Anilid, ist aber nicht so tief roth. Der Schmelzpunkt liegt bei 245—246°.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	52.35	51.47 pCt.
H	2.81	2.41 »
Br	20.82	21.44 »

Wird dieses Nitro- β -naphthochinon-*p*-bromanilid mit Alkohol und Anilin gekocht, so geht es in Lösung und beim Erkalten scheidet sich ein gelbes Produkt aus. Dieses schmilzt nach gehöriger Reinigung bei 18° und ist völlig bromfrei; es ist identisch mit dem direkt aus dem rothen Anilid entstehenden Körper. Das Anilin hat einfach den Bromanilinrest verdrängt. Weitere Versuche, nochmals Bromanilin in die beschriebene Verbindung einzuführen oder durch Einwirkung von Bromanilin auf das Nitronaphthochinonanilid ein charakteristisches Derivat zu erhalten, ergaben unbefriedigende Resultate.

Ganz in derselben Weise wie Anilin wirken *p*- und *o*-Toluidin auf das Nitro- β -naphthochinon ein; auch hier entstehen je zwei verschiedene Verbindungen, eine rothe und eine gelbe. Das rothe *o*-Toluidinderivat schmilzt bei 240°, die gelbe Verbindung bei 144°. Die correspondirenden *p*-Toluidinderivate bei 241° und bei 222°.

Die beiden Nitro- β -naphthochinontoluidine werden vom Anilin in gelbe Verbindungen übergeführt, ohne dass der Toluidinrest verdrängt wird. Das *p*-Toluid liefert einen bei 155° schmelzenden Körper, das *o*-Toluid einen bei 154° schmelzenden. Die Untersuchung dieser letzteren Verbindungen dürfte vielleicht Aufklärung über die aus dem Nitro- β -naphthochinon entstehenden gelben Verbindungen geben.