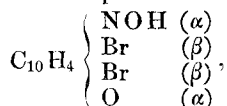


Naphto- α -chinon- α -oxim und Brom. β -Bibrom- α -naphtochinonoxim,

dessen Entstehungsweise schon oben angegeben wurde, krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, die bei 174—175° schmelzen. In Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, ätzenden und kohlensauren Alkalien sind sie braunroth löslich, in Ligroin und Schwefelkohlenstoff unlöslich. Von verdünnter Schwefelsäure werden sie nicht angegriffen, ebensowenig von kalter concentrirter (wenn auch hier unter Lösung). Heisse concentrirte Schwefelsäure setzt aus ihnen Bromwasserstoffsäure in Freiheit, durch Wasserzusatz fallen weisse Flocken.

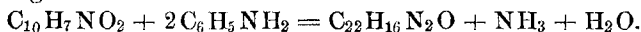
Durch Erhitzen mit Alkali entsteht Bromoxynaphtochinon; concentrirte Salzsäure und Eisessig lassen das Bibromnaphtochinon unverändert.

Ber. für $C_{10}H_5Br_2NO_2$	Gefunden
N 4.23	4.36 pCt.
Br 48.33	48.32 »

62. Chr. Brömme: Die Einwirkung von Monaminen auf die Naphtochinonoxime.

(Eingegangen am 28. Januar.)

Das Verhalten der Chinonoxime gegen Amine ist von Fuchs¹⁾ und gleichzeitig von Kimich²⁾ untersucht worden; während aber letzterer eine echte Nitrosophenolreaction, die Entstehung von Oxyazobenzol als Nebenproduct bei der Darstellung des Azophenins aus Nitrosophenol und Anilin, beobachtete, stellte Fuchs für die Reaction zwischen dem sogenannten β -Nitroso- α -naphtol und Anilin folgende Gleichung auf:



Die Reaction war also nicht analog der Beobachtung von Kimich verlaufen.

Es lag nun nahe, einestheils die Constitution des Körpers $C_{22}H_{16}N_2O$ aufzuklären zu suchen, anderentheils die beiden anderen sogenannten

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1023.

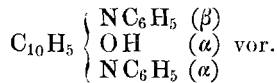
²⁾ Diese Berichte VIII, 1027.

Nitrosonaphtole und vielleicht noch einige nahe verwandte Körper der gleichen Reaction zu unterwerfen.

Einen nach physikalischen Eigenschaften scheinbar mit der Verbindung $C_{22}H_{16}N_2O$ identischen Körper stellten später dar: Goëss¹⁾ aus Amidonaphtochinonimid (sog. Diimidonaphtol), Zincke²⁾ aus β -Naphtochinon, Oxynaphtochinonalkyläther, β -Anilidonaphtochinon, Oxynaphtochinonimid, Meldola³⁾ aus Bibrom- α -naphtol. Es liegt hier, wie die Versuche von Zincke beweisen, ein Anilidonaphtochinonanilid



und nicht wie Goëss annahm, ein Dianilidonaphtol



Ich konnte nun nachweisen, dass der von Fuchs dargestellte Körper in der That mit dem Anilidonaphtochinonanilid identisch ist und dass aus den beiden anderen Naphtochinonoximen und dem Naphto- β -imido- α -oxim unter denselben Bedingungen ebenfalls sich das Anilid bildet.

Man sollte denken, dass die *o*-Naphtochinonoxime einen Körper liefern, welcher mit dem aus dem *p*-Naphtochinonoxim entstehenden isomer, aber nicht identisch ist. Dem ist jedoch nicht so; vermittelt der verschiedensten Reactionen angestellte, oft wiederholte Vergleiche haben ergeben, dass die bei der Einwirkung von Anilin entstehenden Körper von der Formel $C_{22}H_{16}N_2O$ unter sich identisch und nichts anderes als das schon länger bekannte β -Anilidonaphto- α -chinon- α -anilid sind.

Das Naphtodiimid β - $C_{10}H_6(NH)_2$ und das Naphtodioxim β - $C_{10}H_6(NO)_2$ reagiren analog dem Benzodichlordiimid *p*- $C_6H_4(NCl)_2$ nicht mit Anilin, so wenig wie Thymochinonoxim.

Bezüglich des Dioxims möchte ich bemerken, dass ich abweichend von früheren Angaben den Schmelzpunkt 166° (statt 149°) beobachtete, und dass der Körper beim Schmelzen in das bei 78° schmelzende Anhydrid übergeht.

Mit secundären oder tertiären Aminen reagiren die Naphtochinonoxime unter den unten zu beschreibenden Bedingungen nicht.

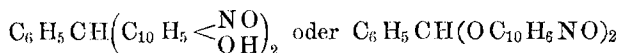
Anmerkung, Unter den verschiedensten Bedingungen angestellte Versuche, aus Benzaldehyd und Naphtochinonoxim (das in diesem

1) Diese Berichte XIII, 123.

2) Diese Berichte XV, 480.

3) Soc. 84, 156.

Falle wie Nitrosonaphtol reagiren würde) einen Körper von der Formel



darzustellen, verliefen resultatlos. Die drei Naphtochinonoxime, sowie Thymochinonoxim wurden nicht angegriffen und konnten unverändert wieder gewonnen werden.

Anilidonaphtochinonanilid aus den Naphtochinonoximen.

Der Gang der Reaction und die Reinigung des entstehenden Körpers ist dieselbe, gleichgültig, welches der drei Naphtochinonoxime man anwendet, das gleiche gilt für das Naphtimidoxim.

Naphtochinonoxim wurde mit dem doppelten Gewichte Anilin und dem 3—4fachen an Eisessig auf dem Drahtnetze bis eben zum Eintritt der Reaction, welche sich durch Farbenänderung (aus braun in intensives violett) und stürmisches Aufkochen zu erkennen giebt, erhitzt. Das nach kurzer Zeit zu einem krystallinischen Kuchen erstarrte Reactionsproduct wurde an der Saugpumpe so lange mit Alkohol gewaschen, bis dieser rein braun gefärbt ablief. Auf diese Weise wurden 40—45 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten. Die rohen Krystalle hatten den Schmelzpunkt 187° corr., welchen sie selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol nicht änderten. Trotzdem war der Körper nicht rein. Eine hartnäckig anhaftende Verunreinigung konnte nicht durch Umkrystallisiren, wohl aber durch Ueberführung der Base in das salpetersaure Salz und Fällen der alkoholischen Lösung desselben mit Ammoniak entfernt werden.

Das Anilidonaphtochinonanilid krystallisirt aus Alkohol in langen biegsamen rothen Nadeln, aus Benzol in derben braunen Krystallen und sublimirt in kleinen Mengen unzersetzt. Einen Geruch nach Cyanphenyl, den Fuchs beobachtet haben will, konnte ich nicht wahrnehmen. Der Körper ist unlöslich in wässrigem, sehr schwer löslich in alkoholischem Alkali, unlöslich in verdünnten, leicht löslich mit violetter Farbe in concentrirten Säuren. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Erhitzen braun. Die Base ist löslich mit rother oder braunrother Farbe, sehr schwer in Alkohol, leichter in Aether, Ligroin, Benzol, Toluol, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Anilin.

Die Analysen ergaben:

	Berechnet	Gefunden			
		a	b	c	d
C ₂₂	81.48	80.49	80.93	82.00	82.15 pCt.
N ₁₆	4.94	5.46	4.99	5.42	5.50 »
N ₂	8.64	—	8.64	8.05	— »
O	4.94	—	—	—	— »

In der Mutterlauge (der essigsäuren Lösung) befindet sich ein durch fractionirtes Fälln mit Alkali sehr schwer rein zu erhaltender Körper, der, in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich (auf Wasserzusatz wird die Lösung roth), aus Aether umkrystallisirt ein violettes, krystallinisches Pulver darstellt vom Schmelzpunkt 260°. Die Ausbeute ist sehr gering.

Das Platindoppelsalz des Anilidonaphtochinonanilids ist ein violettes, krystallinisches Pulver und hat die Formel $2C_{22}H_{16}N_2O \cdot H_2PtCl_6$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Pt	18.39	18.18	18.29 pCt.

Nitroverbindung.

Die Base wird in Salpeterschwefelsäure eingetragen, so lange sie sich noch löst; durch Zugeben von Eis erhält man einen rothbraunen krystallinischen Körper, der, sonst nicht umkrystallisirbar, durch Lösen in heisser abgerauchter Salpetersäure und Fälln mit Eis gereinigt wird. Er ist löslich mit rother Farbe sehr schwer in Alkohol, leichter in anderen Lösungsmitteln und schmilzt bei 143°. In Natronlauge löst er sich mit gelber Farbe, durch Zusatz von wenig Alkohol wird die Lösung grün; in concentrirter Schwefelsäure ist er mit rother Farbe löslich.

	Ber. für $C_{22}H_{14}N_2O(NO_2)_2$	Gefunden
N	13.52	13.32 pCt.

Mit diesem Körper ist das aus Naphtochinonoxim und *p*-Nitranilin dargestellte Derivat völlig identisch; die Nitrogruppen dürften also die *p*-Stellung eingenommen haben.

p-Toluidonaphtochinon-*p*-toluidid aus den Naphtochinonoximen.

Für diese Verbindung von der Zusammensetzung $C_{24}H_{20}N_2O$ gilt abgesehen vom Schmelzpunkt, der bei 183° corr. liegt, dasselbe wie für das Anilinderivat.

	Berechnet für $C_{24}H_{20}N_2O$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C_{24}	81.82	—	81.73	82.19 pCt.
H_{20}	5.68	—	6.51	6.02 »
N_2	7.96	7.76	7.55	7.96 »
O	4.54	—	—	— »

Das salzsaure Salz ist ein dunkles krystallinisches Pulver mit cantharidenfarbigem Oberflächenschimmer, das, leicht löslich mit violetter Farbe in Alkohol, unlöslich in Wasser, sich bei 100° zersetzt.

	Berechnet für $C_{24}H_{20}N_2O \cdot HCl$	Gefunden	
		I.	II.
C	71.16	71.04	— pCt.
H	6.06	6.85	— »
Cl	9.39	9.18	9.38 »

Das Pikrat ist ein blaues, krystallinisches Pulver.

	Berechnet für $C_{24}H_{20}N_2O \cdot C_6H_2OH(NO_2)_2$	Gefunden
		12,22 pCt.
N	12.04	

Die aus Naphtochinonoxim und ψ -Cumidin resp. α -Naphtylamin entstehenden Verbindungen gleichen in ihrem Verhalten dem Anilinderivat.

Das ψ -Cumidinderivat schmilzt bei 181° corr.

Die α -Naphtylverbindung löst sich in Alkohol leicht mit violetter, in kalter concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe; durch Erhitzen wird die schwefelsaure Lösung grün; wird zur kalten schwefelsauren Lösung Wasser gegeben, so färbt sie sich momentan roth. Der Schmelzpunkt liegt bei 178° corr.

Das Anilidonaphtochinonanilid wird beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure oder Aethylbromid auf 150° in Anilin und Anilido- α -naphtochinon, welches durch sein Verhalten gegen Lösungsmittel und seinen Schmelzpunkt mit auf bekanntem Wege dargestelltem identificirt wurde, gespalten; bei 180° entsteht Oxynaphtochinon.

Verschiedene Versuche, Acetyl, Benzoyl, Aethyl oder die Nitroso-gruppe einzuführen, verliefen resultatlos. Ein beständiges Natronsalz konnte so wenig gewonnen werden, wie eine Reduction zu erreichen war.

Die drei isomeren sogenannten Nitrosonaphtole bilden also mit Anilin ein und dasselbe β -Anilidonaphto- α -chinon- α -anilid, $C_{22}H_{16}N_2O$; die Entstehung eines Oxyazokörpers konnte nicht beobachtet werden. Die sogenannten Nitrosonaphtole reagiren also mit primären Monaminen wie Chinonoxime.