

232. Franz Sachs und R. B. Forster: Über Ringschlüsse  
in Peristellung der Naphthalin-Reihe.

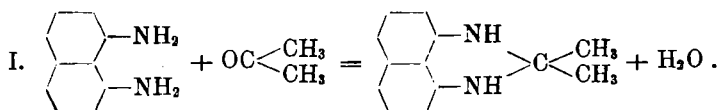
III. Abkömmlinge des *o,p*-Dinitrophenyl-amino-(1)-naphthyl-  
amins-(8).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. Juni 1911.)

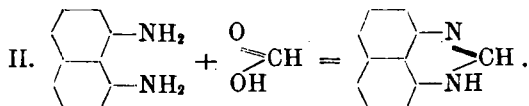
In der ersten ausführlichen Arbeit über Periringschlüsse, die F. Sachs vor etwa 2 Jahren in den Annalen der Chemie (365, 53—166) veröffentlicht hat, waren hauptsächlich zwei Klassen von Ringschlüssen studiert worden, die sich beim Perinaphthylendiamin mit Leichtigkeit erzielen ließen, nämlich mit Carbonylverbindungen und mit Säuren (resp. Säureestern, Säurechloriden usw.).

Im ersteren Falle bildet sich z. B. aus dem Diamin und Aceton<sup>1)</sup> ein säurebeständiger Körper,



Es tritt hier also auf je ein Molekül des Ausgangskörpers ein Molekül Wasser aus, das Reaktionsprodukt besitzt mithin die Zusammensetzung der Schiff'schen Basen, aber nicht ihre Eigenschaften (Verhalten gegen Säuren, Farblosigkeit).

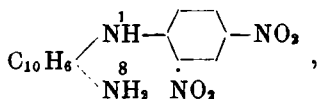
Bei der Reaktion mit Säuren treten dagegen zwei Moleküle Wasser aus, und es entstehen den Pyrimidinen analoge Verbindungen, im einfachsten Falle aus Naphthylendiamin und Ameisensäure die Perimidin genannte Verbindung:



Da alle diese Reaktionen sich überraschend glatt vollzogen und Periringe in vielen modernen Küpenfarbstoffen enthalten sind, schien uns die Ausdehnung der Untersuchung auf Naphthylendiamine, die in der Aminogruppe substituiert sind, erwünscht, trat doch auch bei den in der ersten Abhandlung beschriebenen Fällen stets dann Farbe auf, wenn im neuen Ringe eine Doppelbindung vorhanden war. Als substituiertes Diamin mußte zunächst, in Rücksicht auf Reaktion II, ein solches gewählt werden, in dem nur ein einziges

<sup>1)</sup> Vergl. auch D. R.-P. 121228 und 122475.

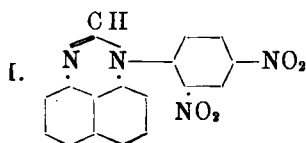
Wasserstoffatom ersetzt war. Da bei der Methylierung die Isolierung des Monomethylderivates wohl großen Schwierigkeiten begegnet wäre, wandten wir uns zu dem schon in der ersten Abhandlung am Ende kurz beschriebenen *o,p*-Dinitrophenyl-amino-(1)-naphthylamin-(8),



dessen Darstellung sehr leicht gelingt. Die Größe des eingetretenen Substituenten verhindert dabei ohne weiteres die Bildung eines diphenylierten Produkts.

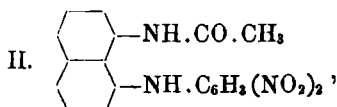
Bei der Untersuchung dieser Substanz ergab sich, daß die Einführung des räumlich recht umfangreichen und gleichzeitig stark negativen Dinitrophenyl-Radikals die Reaktionsfähigkeit des Naphthylendiamins stark herabsetzt. Es gelang uns nicht in jedem analogen Falle, Ringschluß zu erhalten, und auch in denjenigen Fällen, bei denen er eintrat, war er nur unter energischeren Bedingungen zu erzielen. Eine vergleichende Gegenüberstellung der studierten Reaktionen mag dies erläutern.

Während das Perimidin aus dem Naphthylendiamin und verdünnter Ameisensäure sich bei halbstündigem Kochen bildet, konnte die analoge Verbindung I erst bei 8-stündigem Kochen mit wasser-



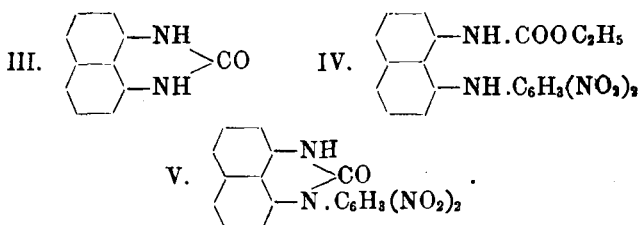
freier Ameisensäure erhalten werden. Sie ist, wie zu erwarten war, erheblich weniger basisch als das Perimidin, das aus der Reaktionslösung als ameisensaures Salz isoliert wurde. Bei der neuen Verbindung fällt die freie Base aus, die allerdings mit Pikrinsäure ein Salz bildet.

Die Reaktion zwischen Ameisensäure und dem unsubstituierten wie dem substituierten Diamin verläuft also in gleicher Weise. Schon die Anwendung von Essigsäure anstatt ihres niedrigeren Homologen ändert aber das Resultat. Wenn man nämlich Essigsäureanhydrid auf Dinitrophenylamino-naphthylamin einwirken läßt, so erhält man in der Kälte sowohl, wie in der Wärme nur das Monoacetylderivat II,

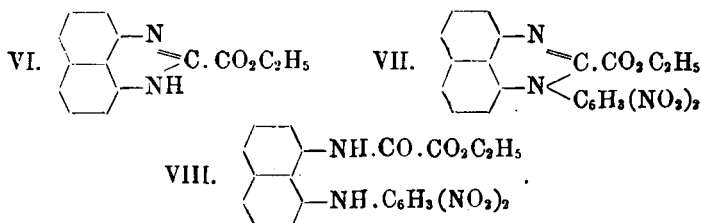


ein Ringschluß findet demnach nicht statt. In der gleichen Weise, unter Bildung der Acylderivate reagieren Benzoylchlorid und Cinnamoylchlorid.

Der pericyclische Harnstoff des Naphthalins (III) konnte aus Naphthylendiamin nach den Angaben der ersten Arbeit leicht mittels Chlorkohlensäureester oder Phosgen oder Cyansäure und endlich bei erhöhter Temperatur mittels Kohlensäureester erhalten werden. Mit unserer Dinitroverbindung reagierte der letztgenannte Ester überhaupt nicht, Phosgen nur schwierig, mit Chlorkohlensäureester entstand aber die Verbindung IV; beim Erhitzen im Vakuum über ihren Schmelzpunkt spaltete sich aus ihr ein Molekül Alkohol unter Bildung des cyclischen Harnstoffes V ab.



Mit Oxalsäureester entsteht bekanntlich aus Naphthylendiamin der prachtvoll krystallisierende rote Aguiarsche Körper VI, dessen Konstitution durch Sachs und Voß aufgeklärt wurde; sein Dinitrophenylderivat VII konnten wir aus unserem Ausgangsmaterial zwar



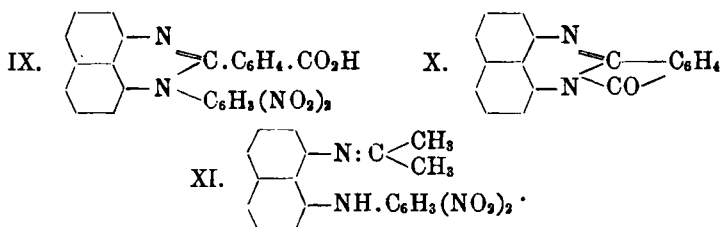
in der gleichen Weise erhalten, aber nur als Nebenprodukt; das Hauptprodukt ist eine Verbindung VIII mit offener Kette.

Zwei analoge Verbindungen, eine mit offener Kette und ein Perimidderivat erhält man aus unserer Dinitroverbindung mit Bernsteinsäureanhydrid; die erstere entsteht bei nur kürzerer Einwirkung der Komponenten auf einander, die zweite bei vierstündigem Erhitzen in Eisessiglösung.

Aus Naphthylendiamin und Bernsteinsäureanhydrid bildet sich zunächst die der eben erwähnten zweiten Substanz entsprechende

Perimidyl-propionsäure<sup>1)</sup>, die bei weiterem Erhitzen in das Succinoperinon<sup>2)</sup> übergeht, eine Reaktion, die sich beim phenylierten Derivat natürlich nicht vollziehen kann, da das dazu nötige vierte Wasserstoffatom in den Aminogruppen fehlt.

Wie beim unsubstituierten Diamin, so erfolgt auch bei unserem Ausgangsmaterial die Kondensation am leichtesten mit Phthalsäureanhydrid. Die 1-*o*,*p*-Dinitrophenyl-perimidin-2-phenyl-*o*-carbonsäure (IX) fällt schon bei kurzem Kochen der Komponenten in Eisessiglösung aus, ohne daß hier eine Verbindung mit offener Kette sich bildet; der beim Naphthylendiamin beobachtete weitere Ring-schluß zum Phthaloperinon (X) (l. c. S. 117) muß auch hier wegen Fehlens des 4. Wasserstoffatoms unterbleiben.



Während demnach bei den Carbonsäuren nur graduelle Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit des Naphthylendiamins und seines Dinitrophenylderivates bestehen, zeigt sich mit Carbonylverbindungen, wie Aceton und Acetessigester, ein prinzipieller Unterschied; es bilden sich nämlich in diesen Fällen keine säurebeständigen Verbindungen mit Periring (vergl. oben, Gleichung I), sondern es entstehen die zu den Ketonen gehörigen Naphthylimide XI, die in den vorliegenden Fällen sogar außerordentlich unbeständig gegen Säuren sind und schon beispielsweise durch Essigsäure wieder gespalten werden.

Endlich versagt Schwefelkohlenstoff, der mit Naphthylendiamin außerordentlich leicht unter Bildung des cyclischen Peri-naphthylenthioharnstoffes reagiert, dem dinitrophenylierten Derivat gegenüber vollständig; dagegen bilden sich aus ihm und Phenylsenföls resp. Phenylisocyanat in normaler Weise Harnstoffe.

Auch die in der vorliegenden Untersuchung beschriebenen Verbindungen besitzen eine tiefere Farbe, wenn in Peristellung ein Ring geschlossen ist; ebenso haben ihre Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure in diesem Falle intensive Färbungen, die im Gegensatz zu denen der Verbindungen mit offener Kette bei mäßigem Erwärmen nicht verblässen.

<sup>1)</sup> A. 365, 131.

<sup>2)</sup> l. c. S. 132.

## Experimenteller Teil.

## A. Einwirkung von Monocarbonsäuren.

1. Ameisensäure: 1-*o,p*-Dinitrophenyl-perimidin,  
Formel I (S. 1739).

1 g Dinitrophenylamino-naphthylamin wurde mit 10 ccm wasserfreier Ameisensäure 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht; beim Erkalten schieden sich 0.85 g eines rotbraunen Pulvers ab, bei fast völliger Neutralisation noch 0.1 g. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol schmolz die Substanz bei 175° und zersetzte sich bei 265°. Unlöslich in Alkalien, mit brauner Farbe löslich in konzentrierter Schwefelsäure.

$C_{17}H_{10}O_4N_4$ . Ber. C 61.06, H 3.02, N 16.77.<sup>1)</sup>  
Gef. » 60.91, 60.86, » 3.33, 2.99, » 16.84.

Pikrat. Fällt aus den alkoholischen Lösungen der Komponenten in orangeroten Krystallen aus, die bei 232° schmelzen.

$C_{73}H_{18}O_{11}N_7$ . Ber. N 17.41. Gef. N 17.84.

2. Essigsäure: 1-Acetylamino-8-*o,p*-dinitrophenylamino-naphthalin, Formel II (S. 1739).

Aus 1.6 g Dinitroverbindung und 20 ccm Essigsäureanhydrid beim Erhitzen. Nach dem Erkalten scheiden sich 1.3 g einer gelben, analysenreinen Substanz aus. Schmp. 237°. Läßt sich gut aus Alkohol krystallisieren. In konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte mit dunkelgelber Farbe löslich, die beim Erwärmen verschwindet.

$C_{18}H_{14}O_5N_4$ . Ber. C 58.99, H 3.85, Cl 15.31.  
Gef. » 59.04, » 3.80, » 15.34.

Bei der Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure in der Kälte bildet sich eine Tetranitroverbindung vom Schn.p. 248°, gelbe Krystalle.

3. Benzoesäure: 1-Benzoylamino-8-*o,p*-dinitrophenylamino-naphthalin,  $C_{10}H_6$   $\left\langle \begin{array}{l} NH.CO.C_6H_5 \\ NH.C_6H_3(NO_2)_2 \end{array} \right.$ 

In 20 ccm siedendes Benzoylchlorid wurden 2 g Dinitrokörper eingetragen; unter lebhafter Salzsäure-Entwicklung schied sich ein gelber Niederschlag ab. Man ließ  $\frac{1}{4}$  Stunde auf dem Wasserbade stehen, filtrierte den Niederschlag ab und wusch ihn mit Alkohol. Krystalle aus Eisessig oder Xylol, in den übrigen Lösungsmitteln

<sup>1)</sup> Die Analysendaten selbst, sowie experimentelle Einzelheiten wolle man in der Dissertation des Herrn Forster, Berlin 1911, nachsehen.

schwer löslich; Schmp. 271—272°. Lösung in konzentrierter Schwefelsäure bernsteingelb, beim Erwärmen viel heller.

$C_{23}H_{16}O_5N_4$ . Ber. N 13.09. Gef. N 13.13.

4. *Zimtsäure*: 1-Cinnamoylamino-8-*o,p*-dinitrophenylamino-naphthalin,  $C_{10}H_6$   $\left\langle \begin{array}{l} NH.CO.CH:CH.C_6H_5 \\ NH.C_6H_3(NO_2)_2 \end{array} \right.$ .

Aus 1 g Dinitroverbindung und 5 ccm Zimtsäurechlorid auf dem Wasserbade innerhalb  $\frac{1}{2}$  Stunde. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten Xylol. Schmp. 258—259°. Gelbe Krystalle, die in konzentrierter Schwefelsäure mit bernsteingelber Farbe, die beim Erhitzen verschwindet, löslich sind.

$C_{23}H_{18}O_5N_4$ . Ber. C 66.05, H 3.99, N 12.34.

Gef. » 66.40, » 4.21, » 12.66.

## B. Einwirkung von Kohlensäure-Derivaten.

1. *Chlorkohlensäureäthylester*: 1-Carbäthoxylamino-8-*o,p*-dinitrophenylamino-naphthalin, Formel IV (S. 1740).

Beim Erhitzen von 1 g Dinitrokörper mit 10 g Chlorkohlensäureäthylester während 17 Stunden auf 100° im Rohr wurden 1.1 g orange-farbene Krystalle erhalten, die bei 184—185° schmolzen und sich bei 260—270° zersetzen. Für die Analyse wurde die Substanz aus Chloroform durch Petroläther gefällt.

$C_{19}H_{16}O_6N_4$ . Ber. C 57.55, H 4.07, N 14.15.

Gef. » 57.42, » 4.05, » 14.20.

*Abspaltung von Alkohol*: 1-*o,p*-Dinitrophenyl-dihydroperimidon-(2), Formel V (S. 1740).

1.54 g der letztbeschriebenen Substanz wurden an der Pumpe bei 10—12 mm Druck auf 193° (siedendes Dimethylanilin) erhitzt. Die Substanz schmolz dabei zuerst, dann entwichen Bläschen, und nach etwa  $1\frac{1}{2}$  Stdn. erstarrte die Masse zu roten Krystallen. Der Gewichtsverlust betrug hierbei 0.17 g, entsprechend 11.1 %, während für ein abgespaltenes Mol. Alkohol 11.6 % berechnet sind. Die Krystalle wurden in 100 ccm Xylol gelöst; beim Erkalten schieden sich 0.97 g in roten, dreieckigen Prismen aus. Beim Erhitzen färben sie sich gegen 150° dunkel und schmelzen bei 267—268° unter Zersetzung. Schwer löslich in Chloroform, Alkohol, Benzol, leichter in Eisessig, Amylalkohol, Nylol, Pyridin und Nitrobenzol. Die aus Xylol umkrystallisierte Verbindung enthält  $\frac{1}{2}$  Mol. des Lösungsmittels als Krystallxylol, das erst bei mehrstündigem Erhitzen im Vakuum auf 100° entweicht (Ge-

wichtsverlust: Ber. 13.15, Gef. 12.51 %). Die so getrockneten Krystalle gaben auf die folgende Formel stimmende Zahlen:

$C_{17}H_{10}O_5N_4$ . Ber. N 16.01. Gef. N 16.12.

Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure hellgelb, beim Erwärmen rötlicher.

## 2. Phosgen

lieferte in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat den gleichen cyclischen Harnstoff; die Reaktion erfolgt jedoch ziemlich langsam.

## 3. Phenylisocyanat: 8-*o,p*-Dinitrophenylamino-naphthyl-(1)-

Phenyl-Harnstoff,  $C_{10}H_6 \begin{cases} \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \end{cases}$ .

Aus 2 resp. 0.82 g der Komponenten in 80 ccm trockenem Xylol unter Erwärmen. Ausbeute 2.7 g orangefarbenes Krystallpulver, das bei 229—230° ohne Veränderung schmilzt. Löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe, die beim Erhitzen fast verschwindet. Gut löslich in Essigester, Eisessig und Nitrobenzol, weniger in Amylalkohol, Xylol, Toluol, Alkohol, Benzol, Petroläther und Äther. Zur Analyse wurde aus etwas verdünnter Essigsäure umgelöst.

$C_{23}H_{17}O_5N_5$ . Ber. C 62.28, H 3.86, N 15.81.

Gef. » 62.36, » 3.88, » 15.69.

## 4. Phenylsenfö: 8-*o,p*-Dinitrophenylamino-naphthyl-(1)- Phenyl-Thioharnstoff.

1½ g Dinitroverbindung und 5 ccm Phenylsenfö wurden in 200 ccm trockenem Chloroform 24 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann mit Petroläther verdünnt und stehen gelassen. Es schied sich 1.47 g glänzende, orangefarbene Krystalle ab; nach dreimaligem Umfällen unter Benützung dieser beiden Lösungsmittel schmolzen sie bei 182°; gut löslich in Chloroform, Essigester, Xylol, Aceton, Amylalkohol, weniger in Benzol, Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Petroläther; in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelgelber Farbe löslich, die sich bei starkem Erhitzen in rot verwandelt.

$C_{23}H_{17}O_4N_3S$ . Ber. C 60.10, H 3.73, S 6.98.

Gef. » 59.96, » 3.83, » 6.75.

## C. Einwirkung von Dicarbonsäuren.

### 1. Oxalsäuredimethylester: 8-*o,p*-Dinitrophenylamino-naphthyl-(1)-oxamidsäuremethylester, $C_{10}H_6 \begin{cases} \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOCH}_3 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \end{cases}$

Durch Erhitzen von 1 g Dinitroverbindung mit der 10-fachen Menge Ester im Rohr auf 100° während 7 Tagen, Auskochen der Schmelze

mit  $\frac{1}{2}$  l Wasser, Abfiltrieren und Waschen mit heißem Wasser wurden 1.15 g eines braunen, krystallinischen Pulvers erhalten, das in 100 ccm Aceton gelöst und mit Tierkohle behandelt wurde. Zu der siedenden Lösung wurde Wasser bis zur beginnenden Trübung gegeben und nochmals aufgeköcht; dabei schieden sich 0.75 g flockige gelbe Krystalle vom Schmp. 209—210° ab.

$C_{19}H_{14}O_7N_4$ . Ber. C 55.59, H 3.44, N 13.66.

Gef. » 55.16, » 3.66, » 13.62.

2. *Oxalsäurediäthylester*: 8-*o,p*-Dinitrophenylamino-naphthyl-(1)-oxamidsäureäthylester und 1-*o,p*-Dinitrophenyl-perimidin-2-carbonsäureäthylester (Formel VII, S. 1740).

Darstellung wie beim Methylester. Es entsteht ein Gemenge von gelben und roten Krystallen. Die ersteren schmelzen nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 191—192° ohne Zersetzung, sie bilden das Hauptprodukt; die roten Krystalle sind leichter löslich und schmelzen etwa 20° tiefer. In den gelben liegt eine Verbindung mit offener Kette vor; durch Verseifen mit konzentrierter Salzsäure erhält man daraus den Dinitrokörper wieder. Die rote Verbindung stellt ein Perimidinderivat dar, das sich aus der gelben Verbindung durch Erhitzen jedoch nicht erhalten ließ; seine Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist braun.

Analysen der gelben Verbindung  $C_{10}H_6[NH.C_6H_3(NO_2)_2].CO.CO_2C_2H_5$ .

$C_{20}H_{16}O_7N_4$ . Ber. C 56.58, H 3.80, N 13.21.

Gef. » 56.31, » 3.74, » 13.30.

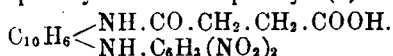
Analysen der roten Verbindung (Formel VI).

$C_{20}H_{14}O_6N_4$ . Ber. C 59.09, H 3.47, N 13.80.

Gef. » 58.25, » 3.58, » 14.03.

### 3. Bernsteinsäure:

a) 8-*o,p*-Dinitrophenylamino-naphthyl-(1)-succinamidsäure



Entsteht, wenn man 3.2 g Dinitroverbindung in heißem Eisessig mit 1 g in Eisessig gelöstem Bernsteinsäureanhydrid versetzt  $\frac{1}{4}$  Stunde kocht, abkühlt und dann Wasser hinzugibt. Dabei fallen 3.4 g eines hellgelben krystallinischen Pulvers aus. Löslich in Alkohol, Essigsäure, Aceton, weniger in Benzol, Chloroform und Äther, kaum in Wasser, unlöslich in Ligroin; in Alkalien mit roter Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure ebenfalls mit roter, beim Erhitzen verblassender Farbe löslich. Nach 4-maligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man Krystalle, die etwa ein Mol. Alkohol

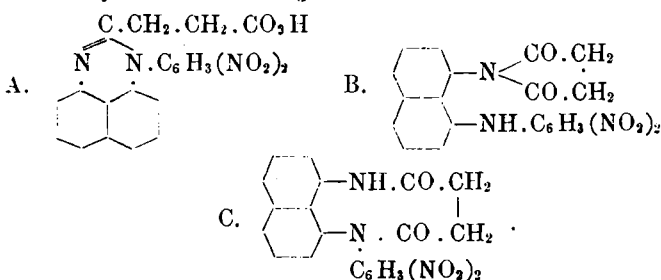


enthalten, sich bei 190° rot färben und bei 227° unter Blasenwerfen schmelzen.

$C_{20}H_{16}O_7N_4$ . Ber. C 56.59, H 3.80, N 13.21.

Gef. » 56.32, » 4.02, » 13.32.

b) Anhydroverbindung:



Läßt man die in Versuch 3 a beschriebene Eisessiglösung mindestens 4 Stunden am Rückflußkühler kochen, so erhält man anstatt des gelben Reaktionsproduktes ein rotes, in Alkohol schwer lösliches in einer Menge von 3.5 g, das wie das gelbe ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Schmp. 227° ohne Zersetzung. Diese Substanz, die in Chloroform, Eisessig und Aceton gut löslich, sonst schwer oder nicht löslich ist, unterscheidet sich von der vorhergehenden durch den Mindergehalt von einem Mol. Wasser. Diese Wasserabspaltung kann in dreierlei Weise vor sich gegangen sein: Formel A würde zu einem Perimidinderivat führen, Formel B ein Naphthylsuccinimid darstellen und Formel C ein Naphthylsuccindiamid. Wir bevorzugen wegen der mit Wasserabspaltung verbundenen Farbvertiefung die erste, obgleich die rote Substanz in kalten Alkalien unlöslich ist (dagegen löslich in warmen), was mehr zu gunsten der anderen sprechen würde, wenn man nicht innere Salzbildung annimmt. Auch die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure, grüngelb, beim Erhitzen grüner werdend, spricht für eine Perimidinverbindung. Zur Analyse wurde aus einem Gemisch von Chloroform und Benzol umkrystallisiert; die so erhaltenen, ziemlich großen, gelben Krystalle enthalten  $\frac{1}{2}$  Mol Benzol (Gewichtsverlust bei mehrstündigem Erhitzen im Vakuum auf 125° unter Rotfärbung 9.06% anstatt 8.77%).

Analyse der benzolfreien Substanz:

$C_{20}H_{14}O_6N_4$ . Ber. C 59.09, H 3.47, N 13.80.

Gef. » 58.92, » 3.38, » 13.96.

4. *Phthalsäure*: 1-*o,p*-Dinitrophenyl-2-*o*-carboxyphenylperimidin (Formel IX, S. 1741).

Man kocht eine Lösung von 1.6 g Dinitrokörper und 0.8 g Phthalsäureanhydrid in Eisessig bis zur Bildung eines gelben Niederschlags.

Nach dem Abkühlen wurde abfiltriert und im Dampfschrank getrocknet. Die so erhaltenen gelben Krystalle waren ohne weitere Nachbehandlung analysenrein, ihr Schmelzpunkt lag bei 297°. Ausbeute 2.1 g. Sie lassen sich aus Eisessig (1:140) oder aus Pyridin umkrystallisieren; auch in Anilin lösen sie sich gut, während sie sonst sehr schwer löslich sind. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt die Verbindung mit dunkelblauer Farbe auf, die beim Erhitzen in dunkelrot umschlägt.

$C_{24}H_{14}O_6N_4$ . Ber. C 63.41, H 3.11, N 12.34.  
Gef. » 63.33, » 3.11, » 12.67.

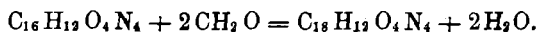
Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig erhält man die entsprechende Diaminoverbindung, die bis 340° noch nicht geschmolzen ist, während ihr Pikrat bei 220° schmilzt; sie wird von konzentrierter Schwefelsäure mit brauner Farbe aufgenommen, die beim Erwärmen röter wird.

## D. Einwirkung von Carbonylverbindungen.

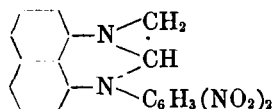
### 1. Formaldehyd.

Wenn man zu einer Lösung von 2 g Dinitroverbindung in 120 ccm Eisessig und 15 ccm verdünnter Salzsäure bei 60° 15 ccm 35-proz. Formaldehydlösung zugibt, so fällt sofort ein roter Niederschlag in einer Menge von 1.6 g aus. Diese Substanz enthält noch Chlor; um sie von anhaftender Salzsäure zu befreien, haben wir sie in 30 ccm Anilin gelöst und mit 80 ccm Alkohol gefällt, dann nochmals in 25 ccm Pyridin aufgenommen und durch 50 ccm Petroläther gefällt, schließlich mit Petroläther gut ausgewaschen. Sie ist leicht löslich in Anilin, Nitrobenzol und Pyridin, schwerer in Chloroform, Aceton und Essigester, noch weniger in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Xylol. In verdünnten Säuren und Alkalien ist sie unlöslich. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie mit dunkler Bernsteinfarbe aufgenommen; diese Lösung verkohlt beim Erwärmen leicht. Beim Erhitzen des trocknen Pulvers erfolgt Verpuffung, ohne vorheriges Schmelzen.

Auf Grund der Analyse ist die Verbindung aus 1 Mol Dinitroverbindung und 2 Molen Formaldehyd unter Austritt von 2 Molen Wasser entstanden:



Dem würde etwa die folgende Formel entsprechen, die wir aber unter Vorbehalt geben, da auch eine höher molekulare Verbindung vorliegen könnte:



$C_{18}H_{12}O_4N_4$ . Ber. C 62.05, H 3.48, N 16.10.  
Gef. » 62.39, » 3.73, » 16.25.

2. *Aceton*: 8-*o,p*-Dinitrophenyl-amino-naphthylimid-(1) des Acetons (Formel XI, S. 1741).

Durch Erhitzen der Dinitroverbindung mit der 50-fachen Menge Aceton während einer Stunde und darauffolgendes Einengen auf das halbe Volumen. Gelbe Krystalle, die sich aus Chloroform unter Zusatz von Petroläther umkrystallisieren lassen. Schmilzt bei 166—167°, leicht wieder in die ursprünglichen Komponenten spaltbar, z. B. durch Essigsäure und selbst durch Erwärmen mit verdünntem Alkohol.

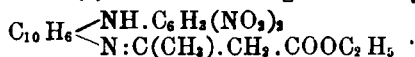
$C_{19}H_{16}O_4N_4$ . Ber. C 62.61, H 4.42, N 15.39.  
Gef. » 62.66, » 4.53, » 15.75.

3. *Acetophenon*: 8-*o,p*-Dinitrophenyl-amino-naphthylimid-(1) des Acetophenons,  $C_{10}H_6 \begin{cases} \text{NH} \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \\ \text{N} : C(CH_3) \cdot C_6H_5 \end{cases}$ .

$\frac{1}{2}$  g Dinitrokörper wurden in  $2\frac{1}{2}$  ccm Acetophenon 18 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und dann mit 10 ccm Alkohol versetzt. Nach längerem Stehen schieden sich 0.43 g roter Krystalle aus, die nach dem Aufstreichen auf Ton gelb wurden. Löslich in Chloroform, Xylol, Essigester, Toluol, Nitrobenzol und Pyridin, kaum in Benzol und Alkohol, in Eisessig unter Zersetzung; zur Analyse wurde zweimal aus Amylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 163—164°.

$C_{24}H_{18}O_4N_4$ . Ber. N 13.15. Gef. N 13.30.

4. *Acetessigsäureäthylester*: 8-*o,p*-Dinitrophenyl-amino-naphthylimid-(1) des Acetessigsäureäthylesters,



Darstellung wie beim Acetophenon, Ausbeute 2.3 g aus 2 g Dinitroverbindung; bildet sich auch beim Stehen der Komponenten in der Kälte nach mehreren Tagen in großen Krystallen. Zur Analyse wurde aus einem Gemische von Chloroform und Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 167—168°. Löslich in Amylalkohol, Essigester, weniger in Benzol und Alkohol; durch Essigsäure wird die Verbindung wieder rückwärts zerlegt.

$C_{22}H_{20}O_6N_4$ . Ber. C 60.52, H 4.62, N 12.85.  
Gef. » 60.47, » 4.34, » 13.09.