

wärmen auf dem Wasserbade in kleinen Portionen 180 g 10-procentige Schwefelsäure. Nach beendigter Oxydation säuert man stark an und treibt die flüchtigen Säuren mittels Wasserdampfes über. Dem Destillationsrückstand entzieht Aether nur Spuren eines braunen Oeles, das sich bei der Prüfung als frei von Lävulinsäure erwies. Das Destillat, welches die flüchtigen Säuren gelöst enthielt, wurde mit einem geringen Ueberschuss Natronlauge versetzt und im Kohlensäurestrom stark eingedampft. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und Sättigen mit Ammoniumsulfat wurde ausgeäthert. Das Säuregemisch, welches der Aether beim Verdunsten hinterliess, wurde im Vacuum destillirt. Bei 9 mm Druck gingen die Hauptmengen über 1. bis 30° (Essigsäure) und 2. von 67—70° (Isovaleriansäure). Im Destillationskolben verblieb kein Rückstand. Die Isovaleriansäure wurde durch das Silber Salz und das Amid charakterisirt.

$C_5H_9O_2Ag$ . Ber. Ag 51.68. Gef. Ag 51.62.

Das Amid wurde nach der von Aschan<sup>1)</sup> empfohlenen Methode dargestellt. Es zeigte den angegebenen Schmp. von 128°. Ein zum Vergleich dargestelltes Amid aus Isovaleriansäure anderen Ursprungs zeigte denselben Schmelzpunkt. Durch das Mischen beider Amide wurde keine Schmelzpunktsdepression bewirkt.

Der experimentelle Theil dieser Untersuchung wurde unter Leitung des Hrn. Geh. Rath Prof. Tiemann von Dr. H. Tigges ausgeführt.

## 85. C. Liebermann: Ueber die malonesterartigen Derivate des Dibrom-*u*-naphtochinons. (IV. Mittheilung.)

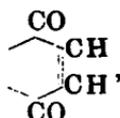
(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Ueber die Einwirkung malonesterähnlicher Verbindungen auf halogenirte Chinone und Indone habe ich in den beiden letzten Jahren mehrfach berichtet<sup>2)</sup>. Die Reaction hatte sich dabei als eine sehr ausgedehnte erwiesen und wird von mehreren meiner Schüler noch weiter verfolgt. Ich selbst habe mich seit meiner letzten Veröffentlichung über diesen Gegenstand hauptsächlich mit dem Studium der weiteren Reactionen der von mir beschriebenen Verbindungen beschäftigt. Entsprechend den zahlreichen Functionen, welche diese Verbindungen gleichzeitig in ihrem complicirten Molekül vereinigen, sind dieselben nämlich sehr reactionsfähig; zudem sind sie in mancher

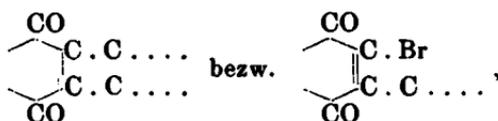
<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 2344.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 2903; 32, 260 u. 916.

Richtung beständiger als die Chinone selbst, und gestatten demnach noch die Ausführung von Reactionen, die bei den sehr empfindlichen Chinonen zur weitgehenden Zertrümmerung führen. Der letztere günstige Unterschied beruht wohl darauf, dass in den neuen Verbindungen die sehr labilen Wasserstoffatome in dem zwischen den Chinon-carbonylen befindlichen Stück:



durch die stabileren Kohlenstoffbindungen der eingeführten Kohlenstoffketten:



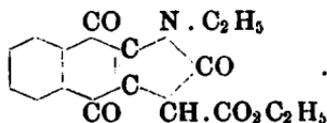
ersetzt sind. Das complicirte Molekül dieser Verbindungen macht dabei eine genauere Durchforschung jeder einzelnen nöthig, um sich vor irrthümlichen Formulierungen zu schützen. Ein Theil der nachfolgenden Detailarbeit hat wesentlich diese Zweckbestimmung.

Bei der Fortsetzung dieser Arbeit war namentlich auch in das Auge gefasst, systematisch die beiden Halogenatome der dihalogenirten Chinone und Ketone gleichzeitig durch die malonesterartigen Reste zu ersetzen, während der Ersatz bisher meist nur für ein Halogenatom und nur gelegentlich einmal und aus unbekanntem Ursachen für beide erreicht worden war. Dieses Ziel konnte auch durch längere Dauer der Reaction zum Theil erreicht werden. Dabei zeigten sich aber gleichzeitig oft Complicationen, welche auf eine secundäre Wirkung des Natriumalkoholats schliessen und die Untersuchung der Einwirkung der Alkalien und der Ammoniake auf die früher beschriebenen Producte der ersten Reactionsphase wünschenswerth erscheinen liessen.

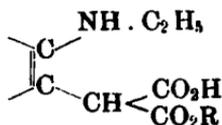
Eine interessante Complication bei der erzwungenen Einführung der beiden orthoständigen Seitenketten liegt auch darin, dass, offenbar räumlicher Verhältnisse wegen, bisweilen aus ihnen Stücke zur Abspaltung kommen, in andern Fällen neue Ringbildungen stattfinden. Letztere Eigenthümlichkeit hatte sich auch früher schon gezeigt, als das restirende Halogenatom durch den Aethylamin- bzw. Toluidin-Rest ersetzt wurde. Auch im Folgenden finden sich dafür einige Beispiele und damit verknüpft neue Verbindungsformen. Auffallend war dabei auch das öftere Auftreten fluorescirender Verbindungen, welches hoffen lässt, dem Zusammenhang dieser äusseren Eigenschaft mit dem chemischen Bau etwas näher zu kommen.

Im Folgenden sind hauptsächlich nur Abkömmlinge des 2.3- $\alpha$ -Bromnaphtochinons beschrieben, das übrige Material bleibt späteren Veröffentlichungen, namentlich meiner Mitarbeiter, vorbehalten.

Salze des Aethyl- $\alpha$ -naphthindolinonchinoncarbonsäure-  
äthylesters,



Diese aus Brom- $\alpha$ -naphtochinonmalonester und Aethylamin entstehende, schon in der vorigen Abhandlung von mir beschriebene und durchanalysirte, charakteristische Verbindung sollte aus den oben erwähnten Gründen noch etwas eingehender untersucht werden. Zur Bestätigung der Formeln eignen sich Salze, deren Kenntniss auch noch deshalb erwünscht war, weil das Färbvermögen der Substanz gegen oxydische Beizen anzudeuten schien, dass sie vielleicht beim Färbeprocess ein zweites metallersetzbare Wasserstoffatom dadurch erhält, dass sich der stickstoffhaltige Ring unter Aufnahme der Elemente des Wassers zu



vorübergehend öffnet. Die analysirten Salze haben aber lediglich die erst aufgestellte Formel bestätigt.

Das Aethylaminsalz,  $C_{17}H_{15}NO_5(C_2H_5.NH_2)$ , erhält man bisweilen bei der Darstellung aus Bromnaphtochinonmalonester und überschüssigem Aethylamin (l. c.) in tiefdunkel-stahlblauen, flächenreichen, glänzenden Prismen oder auch aus der alkoholischen Lösung der obigen freien Säure und Aethylamin bei mehrtägigem Stehen. In Alkohol sind sie unlöslich, in reinem kaltem Wasser lösen sie sich mit einem ungemein starken Tinctionsvermögen mit blauer Farbe, aber doch nur sehr allmählich auf, wodurch sich das früher erwähnte Verhalten des ursprünglichen Ansatzes beim Auswaschen erklärt.

0.1791 g Sbst.: 12.1 ccm N (22°, 753 mm).

$C_{19}H_{22}N_2O_5$ . Ber. N 7.54. Gef. N 7.58.

Das Natriumsalz,  $C_{17}H_{14}NO_5Na$ , fällt, wenn man eine verdünnte, wässrige Lösung der Säure in der etwa äquivalenten Menge Soda mit stärkerer Sodalösung versetzt, als ein Coagulum dunkelblauer Nadeln aus. Sie wurden abfiltrirt, auf einer reinen Thonplatte abgesaugt und ebendort mit Wasser betupft, damit der Ueber-

schuss des Natriumcarbonats entfernt würde. Dabei nehmen allerdings die Nadeln einen rötheren Ton an, sodass also möglicherweise ein basischeres, aber nicht analysirbares Salz besteht. Die so abgesaugten und bei 110° getrockneten Krystalle besaßen die obige Zusammensetzung.

0.1965 g Sbst.: 0.0404 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

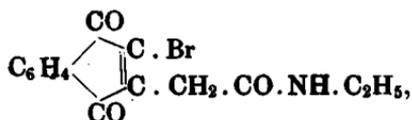
$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{NO}_5\text{Na}$ . Ber. Na 6.52. Gef. Na 6.66.

Das Kupfersalz,  $(\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{NO}_5)_2\text{Cu}$ , fällt aus der wässrigen Lösung des vorstehenden Salzes durch Kupferacetatlösung in rothen krystallinischen Flocken aus, die nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen wurden.

0.1898 g Sbst.: 0.0234 g  $\text{CuO}$ . — 0.1060 g Sbst.: 0.0124 g  $\text{CuO}$ .

$(\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{NO}_5)_2\text{Cu}$ . Ber. Cu 9.25. Gef. (partiell gefällt) I. Cu 9.85, II. 9.35.

Bei der mehrfachen Darstellung des Aethylnaphtindolinonchinoncarbonsäureesters gelang es jetzt auch, von dem in kleiner Menge gleichzeitig sich bildenden, in rothen Prismen krystallisirenden Nebenproduct, welches seiner zu geringen Menge wegen früher nicht durchanalysirt und formulirt werden konnte (*loc. cit.* 920), hierfür genügendes Material zu sammeln. Diese Verbindung ist hiernach  $\alpha$ -Bromnaphtochinonäthylacetamid,



und durch den Angriff des Aethylamins auf die Malonestergruppe des Bromnaphtochinonmalonesters entstanden.

0.1681 g Sbst.: 0.3193 g  $\text{CO}_2$ , 0.0606 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1457 g Sbst.: 6.1 ccm N (24°, 761 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{BrN}$ . Ber. C 52.17, H 3.72, Br 24.84, N 4.36.

Gef. » 51.80, » 4.01, » 24.93, » 4.70.



Der Aethylnaphtindolinonchinoncarbonsäureester verändert sich beim kurzen Kochen seiner alkalischen Lösung fast garnicht. Um ihn zu verseifen, wurde so verfahren, dass 1 g, in ca. 50 ccm alkalischen Wassers gelöst, mit ca. 10 ccm gewöhnlicher (20-procentiger) Natronlauge versetzt; etwa 10—15 Minuten, am besten so lange gekocht wurde, bis eine Probe der blauen Lösung beim Ansäuern nicht mehr die ursprüngliche gelbe, sondern eine rein blaue Fällung gab. Die so gewonnene Substanz gleicht äusserlich dem Indigo sehr. Namentlich ist sie in fast allen Lösungsmitteln äusserst schwer löslich.

In concentrirter Schwefelsäure ist sie mit anfangs blau-, dann röthlich-violetter Farbe löslich und daraus durch Wasser unverändert fällbar. Alkalien lösen leicht mit schön blauer Farbe. Diese Eigenschaft macht die tautomere, hydroxylhaltige Formel nothwendig. Eine solche tautomere Formel ist daher vielleicht auch schon dem Aethylnaphindolinonchinoncarbonsäureester zuzuschreiben, wonach derselbe auch den Namen Aethyloxynaphindolchinoncarbonsäureester erhalten könnte.

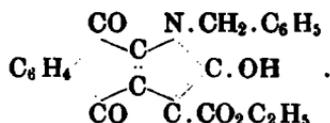
0.1174 g Sbst.: 0.2979 g CO<sub>2</sub>, 0.0457 g H<sub>2</sub>O. — 0.2074 g Sbst.: 9.7 ccm N (20°, 758 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 69.71, H 4.56, N 5.81.

Gef. » 69.20, » 4.32, » 5.33.

Beizen färbt die Substanz nicht.

Benzyl-oxy- $\alpha$ -naphthindolchinoncarbonsäureäthylester,



Ein Analogon zur Aethylaminverbindung wurde in der Benzylaminverbindung gesucht und gefunden. Die aus Brom- $\alpha$ -naphthochinonmalonester und Benzylamin erstentstehende Verbindung ist ein schwerlösliches Benzylaminsalz, das, abfiltrirt und mit der äquivalenten Menge Soda zersetzt, beim Erhitzen als Natriumsalz in Lösung geht<sup>1)</sup> und aus dem Filtrat durch Säuren als eigelber Niederschlag gefällt wird. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet die Substanz gelbe, seideglänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt wegen Dunkelfärbung der Substanz gegen 160° hin nicht bestimmbar ist.

0.1861 g Sbst.: 0.4799 g CO<sub>2</sub>, 0.0789 g H<sub>2</sub>O. — 0.1967 g Sbst.: 7.2 ccm N (18°, 767 mm). — 0.1898 g Sbst.: 7.3 ccm N (18°, 752 mm).

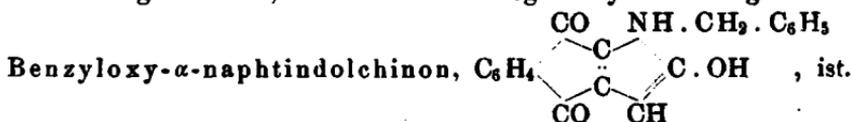
C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>5</sub>. Ber. C 70.40, H 4.53, N 3.73.

Gef. » 70.33, » 4.71, » 4.27, 4.39.

Die Substanz färbt Beizen (Al: orange, Fe: braun) und erstarrt mit Natronlauge zu einem Krystallbrei des Natriumsalzes, der sich beim Kochen löst. Nach einigem Kochen fällt bei Anwendung einer 2—3-procentigen Natronlauge durch Säure nicht mehr der ursprüngliche

<sup>1)</sup> Auf dem Filter bleibt eine kleine Menge eines in Soda unlöslichen rothen Nebenproductes, das umkrystallisirt bei 100—101° schmilzt. Es entspricht dem rothen Nebenproduct bei Darstellung der entsprechenden Aethylaminverbindung. Die entsprechende Formel C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>  $\left\langle \begin{array}{l} \text{Br} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \end{array} \right.$  wird durch die Brombestimmung (gef. 19.36, ber. 20.85 pCt. Br) gestützt.

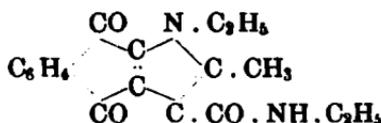
gelbe, sondern ein blauer indigoähnlicher Niederschlag aus, der ganz ähnliche Eigenschaften, wie die frühere analoge Aethylverbindung hat und



0.1764 g Sbst.: 0.4822 g  $CO_2$ , 0.0694 g  $H_2O$ . — 0.1806 g Sbst.: 7.1 ccm N (17°, 755 mm).

$C_{19}H_{13}NO_3$ . Ber. C 75.24, H 4.26, N 4.62.  
Gef. » 74.50, » 4.37, » 4.54.

Aethyl-methyl-naphthindolchinon-carbonsäureäthylamid.



Gleiche Gewichtsmengen Bromnaphthochinonacetessigesters und 33-procentiger Aethylaminlösung in nicht zu viel Alkohol erstarren nach einigen Stunden zu dunklen Blättchen, welche sich noch als das Aethylaminsalz der Ausgangssubstanz erwiesen. Lässt man aber die Mischung bis zum nächsten Tage stehen, so findet man unter der tiefdunklen, missfarbigen Lösung dunkelstahlblaue, glänzende Nadeln, die in Wasser unlöslich sind und durch kaltes Alkali nicht verändert werden. Aus heissem Alkohol lassen sie sich durch geringen Wasserzusatz umkrystallisiren. Sie sind bromfrei. Aus ihrer Analyse muss man auf die Formel  $C_{18}H_{18}N_2O_3$  schliessen.

0.1791 g Sbst.: 0.4587 g  $CO_2$ , 0.0959 g  $H_2O$ . — 0.1738 g Sbst.: 13.2 ccm N (25°, 764 mm).

$C_{18}H_{18}N_2O_3$ . Ber. C 69.68, H 5.80, N 9.03.  
Gef. » 69.85, » 5.95, » 8.52.

Man wird hieraus auf die obige Constitutionsformel der Verbindung schliessen dürfen, welche sie als ein Analogon des in der vorigen Abhandlung (loc. cit. 921) beschriebenen Toluidinmalonesterderivats erscheinen lässt und wouach auch hier eine Ringbildung stattgefunden hat.

Nachdem sich bei einigen der vorangehenden Versuche gezeigt hatte, dass diese Naphthochinonverbindungen bei weitem glatter gegen Alkalien reagirten, als vorher vermuthet worden war, wurde die Einwirkung der Alkalien auch gegen die früher beschriebenen einfacheren Verbindungen der Gruppe, und zwar zunächst gegen den Brom- $\alpha$ -naphthochinonmalonester, untersucht.



Zur Darstellung verfährt man am besten so, dass man den Bromnaphtochinonmalonester in einer Glasstöpselflasche mit weitem Halse mit seinem etwa 20-fachen Gewicht 10-procentiger Alkallauge schüttelt, wobei die Verbindung allmählich mit rother Farbe in Lösung geht. Nach einigen Stunden, wenn Alles gelöst ist, oder nach dem Stehen über Nacht, setzt man der Lösung ihr 5—6-faches Volum absoluten Alkohol zu, wodurch sie zu einem gelbrothen, käsigen Niederschlag eines Kaliumsalzes erstarrt. Um diesen filtrirbar und gut auswaschbar zu machen, muss die Mischung eine Zeit lang in der Flasche geschüttelt werden, wodurch der Brei auf ein kleines Volumen zurückgeht und nun decantirt, von Neuem mit Alkohol geschüttelt, filtrirt und mit Alkohol ausgewaschen werden kann. Man saugt das Alkalisalz dann auf Porzellan trocken und zersetzt es durch Anreiben mit 15-procentiger Schwefelsäure, wobei es sich in ein hellgelbes, krystallinisches Pulver der Säure verwandelt. Diese lässt sich aus wenig siedendem Wasser umkrystallisiren, doch darf das Kochen nur kurze Zeit währen. Sie krystallisirt in hellgelben, bei 206—207° schmelzenden Blättchen, die bromfrei sind. Die Ausbeute beträgt etwa 60 pCt. des Ausgangsmaterials. Dieselbe Verbindung entsteht auch aus Chlor- $\alpha$ -naphtochinonmalonester.

Die Verbindung habe ich mit Hrn. E. Hoyer gemeinsam näher untersucht.

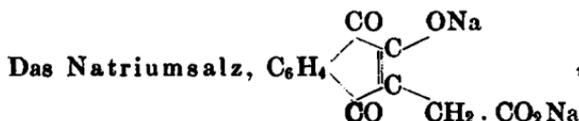
0.2130 g Sbst.: 0.4796 g  $CO_2$ , 0.0696 g  $H_2O$ . — 0.1664 g Sbst.: 0.3786 g  $CO_2$ , 0.0598 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_8O_6$ . Ber. C 62.07, H 3.45.  
 Gef. » 61.41, 62.06, » 3.63, 3.99.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in absolutem Alkohol nach Landsberger ergab: 0.4662 g Substanz, 20.67 g Alkohol, 0.115° Siedepunktserhöhung.

Mol.-Gew.: Ber.  $C_{12}H_8O_6$  232. Gef. 226.

Die Verbindung löst sich in kalten verdünnten Alkalien mit rothgelber Farbe, desgleichen auch schon in Bicarbonatlösung, was auf eine wahre Carbonsäure hinweist. Wolle färbt sie gelb, Beizen nicht. In Alkohol ist die Säure löslich, beim Verdunsten dieser Lösung im Vacuum erhält man sie in dicken, gelben Platten. Eine ausführlichere Darstellung von Derivaten war nöthig, um zwischen mehreren denkbaren Formeln sicher zu entscheiden.



wurde aus reiner Säure, sonst wie oben dargestellt.

0.1965 g Sbst.: 0.1027 g  $Na_2SO_4$ .

$C_{12}H_8Na_2O_5$ . Ber. Na 16.67. Gef. Na 16.93.

Das Aethylaminsalz,  $C_{12}H_{18}O_5(NH_2.C_2H_5)_2$ , fällt aus einer Lösung der Säure in alkoholischer, überschüssiger Aethylaminlösung durch Zusatz von Aether als ein schön rother, krystallinischer Niederschlag aus, der in Wasser spielend löslich ist.

0.1771 g Sbst.: 0.3853 g  $CO_2$ , 0.1187 g  $H_2O$ . — 0.1666 g Sbst.: 11.9 ccm N ( $23^\circ$ , 761 mm).

$C_{16}H_{22}N_2O_5$ . Ber. C 59.62, H 6.83, N 8.69.

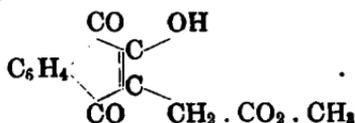
Gef. » 59.83, » 7.45, » 8.06.

Hr. Hoyer stellte noch ein Bleisalz der Säure dar durch Zusatz von überschüssigem Bleiacetat zur alkoholischen Lösung und Zusatz von etwas Wasser. Ziegelrothes, krystallinisches Pulver.

0.2128 g Sbst.: 0.1398 g  $PbSO_4$ .

$C_{12}H_8O_5Pb$ . Ber. Pb 44.95. Gef. Pb 44.92.

#### Oxy- $\alpha$ -naphtochinonessigsäuremethylester,



Derselbe fällt beim Einleiten von Salzsäuregas in eine kalt gesättigte Lösung der Säure in Methylalkohol in hellgelblichen Nadeln aus. Aus Methylalkohol umkrystallisirt. Schmp.  $144-145^\circ$ .

0.1719 g Sbst.: 0.3966 g  $CO_2$ , 0.0670 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{10}O_5$ . Ber. C 63.41, H 4.07.

Gef. » 62.92, » 4.33.

Ein zu diesem Ester gehöriges, wie oben dargestelltes Bleisalz zeigte die Zusammensetzung:  $C_{10}H_4O_2 < \begin{matrix} O.Pb \\ CH_2.CO_2CH_3 \end{matrix}$

$C_{26}H_{18}O_{10}Pb$ . Ber. Pb 29.70. Gef. Pb 29.10.

Wesentlich anders als auf den Bromnaphthoquinonmalonester verläuft die Einwirkung des Alkalis auf den Bromnaphthoquinonacetessigester. Sie führt zu einer durch ihre prächtige Fluorescenz ausgezeichneten Verbindung.

Zur Darstellung derselben löst man den Ester (2 g) heiss in so wenig (ca. 22 ccm) Alkohol, dass beim Abkühlen eben noch nichts auskrystallisirt, und setzt dann das 1- bis  $1\frac{1}{2}$ -fache Volum starken analytischen Kalis oder käuflicher Natronlauge hinzu, wobei die zu-

erst blaue Lösung schnell in eine dunkelgrün fluorescirende, braune übergeht. Um die Substanz, welche die Trägerin der Fluorescenz ist, zu fassen, ist es nöthig, bei allen folgenden Operationen die Temperatur auf  $0^{\circ}$  zu halten, indem man dauernd mit Eiswasser kühlt. Die so abgekühlte alkalische Lösung lässt man in einen beträchtlichen Ueberschuss (240 ccm) auf  $0^{\circ}$  gekühlter und mit Eisstückchen versetzter, verdünnter, etwa 15-procentiger Schwefelsäure unter stetem Rühren mit dem Rührwerk in dünnem Strahl einfließen, sodass der sich ausscheidende gelbe Niederschlag immer sogleich pulverig fällt und keine trübe Milch entsteht. Den Niederschlag filtrirt man sofort schnell ab und hält während des Filtrirens den Filterinhalt durch eingeworfene Eisstückchen kalt, worauf man den Niederschlag auf kalt gehaltenen Thon streicht. Die Substanz kann man in der nämlichen Weise nochmals in Alkali lösen und fällen. Hat man dies analysensauber gethan, so braucht man die trockne Substanz nur mit Alkohol auszuwaschen, der eine mit brauner Farbe lösliche Substanz fortschafft, bis derselbe hell abläuft. Umkrystallisiren aus Alkohol ist zwar ausführbar, gefährdet aber leicht die Reinheit. Unterlässt man die obigen Vorsichtsmaassregeln, so büsst die Substanz ihre Fluorescenz in Alkali ganz oder theilweise ein. Andernfalls ist die Ausbeute gut.

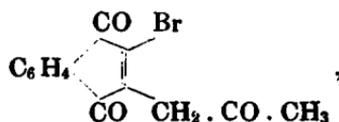
Die so entstehende, gelbe, krystallinische, bei  $134^{\circ}$  unscharf schmelzende Substanz ist in Alkohol und in Eisessig löslich, in Benzol fast unlöslich und besitzt sauren oder phenolartigen Charakter, indem sie sich spielend auch in Ammoniak und in den Alkalicarbonaten mit grüner Fluorescenz löst, die der des Fluoresceïns an Schönheit und Intensität nicht nachsteht. Sie ist stark bromhaltig. Die Haut und die thierische Faser färbt sie intensiv gelb, Seide mit grünlicher Fluorescenz an. Beizen färbt sie nicht. Bei der ersten Vollanalyse (I) war die Substanz noch nicht ganz rein, sodass die Letztere (II) die maassgebendere ist.

I. 0.1782 g Sbst.: 0.3528 g  $\text{CO}_2$ , 0.0625 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2003 g Sbst.: 0.1210 g AgBr.

II. 0.1860 g Sbst.: 0.3642 g  $\text{CO}_2$ , 0.0572 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1752 g Sbst.: 0.1107 g AgBr.

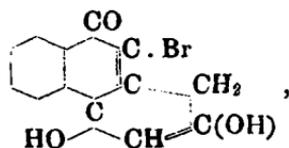
$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{BrO}_3$ . Ber. C 53.43, H 3.08, Br 27.49.  
Gef. » 53.99, 53.40, » 3.90, 3.42, » 25.71, 26.89.

Die Zusammensetzung der Verbindung entspricht zwar einem Acetyl bromnaphthochinon,



welches aus der vorigen Verbindung durch Verseifung und Abspaltung der Kohlensäuregruppe entstanden sein konnte. Dies dürfte aber wohl

kaum die Constitutionsformel der Verbindung sein, da dieselbe die Fluorescenz wie die Esterificirbarkeit (s. u.) der Verbindung unerklärt lassen würde. Welche Formel hier anzunehmen ist, wage ich noch nicht zu entscheiden; vielleicht kann man an die folgende denken:



welche mit der Acetylformel gleiche Zusammensetzung zeigt, aber einen neuen Ringschluss dadurch erlangt hätte, dass das eine Chinoncarbonyl gegen das das fünfte Glied einer Kohlenstoffkette bildende, Methyl der Seitenkette reagirt. Diese Formel bedarf weiterer Aufklärung, bis zu welcher auch die Benennung der Verbindung aufgeschoben werden soll.

Eine ganz ähnliche, fluorescirende Verbindung konnte ich auch aus dem Chlor- $\alpha$ -naphthochinonacetessigester des Hrn. Michel durch Alkali erhalten.

Kocht man die fluorescirende Bromverbindung (1 g) mit (100 ccm) Alkohol und (10 ccm) 15-procentiger Schwefelsäure  $\frac{1}{2}$  Stunde lang am Rückflusskühler, so ist die Fluorescenz verschwunden. Bei vorsichtigem Zusatz von Wasser zur abgekühlten alkoholischen Lösung scheidet sich das Product in ledergelblichen, fast farblosen Blättchen ab. Aus heissem Benzol lässt sich die darin leicht lösliche Substanz umkrystallisiren. Aus der Benzolmutterlange wird ein unreinerer Antheil durch Ligroïn gefällt. Die reine Substanz schmilzt bei  $180^{\circ}$ . In kalter Soda ist die Substanz unlöslich, verdünntes kaustisches Alkali löst sie mit gelber Farbe.

0.1905 g Sbst.: 0.3917 g  $\text{CO}_2$ , 0.0702 g  $\text{H}_2\text{C}$ . — 0.1351 g Sbst.: 0.2777 g  $\text{CO}_2$ , 0.0587 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1870 g Sbst.: 0.3828 g  $\text{CO}_2$ , 0.0783 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1923 g Sbst.: 0.1128 g AgBr. — 0.1783 g Sbst.: 0.1025 g AgBr.

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{BrO}_3$ .

Ber. C 56.04,

H 4.05,

Br 24.82.

Gef. » 56.08, 56.05, 55.88, » 4.09, 4.83, 4.65, » 24.94, 24.46.

Hiernach erscheint die Substanz als der Monoäthylester der vorigen  $\text{C}_{13}\text{H}_8(\text{C}_2\text{H}_5)\text{BrO}_3$ .

Behufs Bestätigung dieser Ansicht wurde die fluorescirende Substanz wie oben, nur mit dem Unterschied behandelt, dass statt mit Aethylalkohol mit Methylalkohol und Schwefelsäure gekocht wurde. Hierbei wurde eine von der vorigen verschiedene Substanz in guter Ausbeute erhalten, welche aus Benzol umkrystallisirt wurde. Sie schied sich in kleinen, hellgelblichen Prismen aus, welche bei  $158^{\circ}$  schmolzen. Bei  $80^{\circ}$  verwitterten sie und erwiesen sich dadurch als eine Krystallbenzolverbindung. Nach der Gewichtskonstanz, welche

dem Entweichen eines halben Mol.-Gew. Benzol entsprach, zeigten sie die Zusammensetzung eines Methyläthers der fluorescirenden Verbindung.

0.5094 g Sbst. verloren 0.0583 g Benzol.

$C_{14}H_{11}BrO_3 + \frac{1}{2} C_6H_6$ . Ber.  $C_6H_6$  11.9. Gef.  $C_6H_6$  11.5.

0.1828 g Sbst.: 0.3713 g  $CO_2$ , 0.0654 g  $H_2O$ . — 0.1657 g Sbst.: 0.1012 g AgBr.

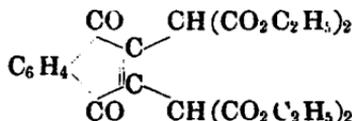
$C_{14}H_{11}BrO_3$ . Ber. C 54.72, H 3.58, Br 26.06.

Gef. » 55.39, » 3.97, » 25.95.

Die Veresterung eines Hydroxyls, und zwar des Naphtolhydroxyls, liesse sich aus der obigen Formel der fluorescirenden Substanz wohl verstehen, da Hagen und ich<sup>1)</sup> vor langer Zeit gezeigt haben, dass die Hydroxylderivate des Naphtalins eine Befähigung hierzu dem Alkohol-Schwefelsäure-Gemisch gegenüber besitzen. Dagegen lässt sich das Aufhören der Fluorescenz in diesem Aether so nicht erklären, und deutet vielleicht auf eine nachträgliche Umlagerung hin. Eine Rückverseifung gelang nicht. Ich beabsichtige, diese Vorgänge demnächst eingehend zu untersuchen.

Die grosse Empfindlichkeit, welche die Producte der Malonesterreactionen auf halogenirte Chinone und Indone während ihrer Darstellung zeigen, hatte mich bisher meist veranlasst, die Zeitdauer der Reaction möglichst zu verkürzen. Bei der weiteren Verfolgung der Reaction war es nun erwünscht, den Einfluss einer längeren Zeitdauer kennen zu lernen. Zu dem Zweck wurden jetzt die früheren Reaktionsmischungen benutzt, diese aber nicht sofort aufgearbeitet, sondern 20—24 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Die Reaction erstreckt sich dann im Allgemeinen anscheinend auf den Austausch beider Halogenatome durch die mehrfach erwähnten Reste, gleichzeitig kommen aber auch öfter Complicationen durch das anwesende Natriumalkoholat hinzu.

$\alpha$ -Naphtochinondimalonsäureäthylester,



Mischungsverhältnisse wie früher (l. c.). Nach eintägigem Stehen ist die blaue Farbe der Lösung beträchtlich verschlechtert; die Reaction ist nur noch schwach alkalisch. Durch verdünnte Schwefelsäure und Wasser wurde nur ein rothes Harz gefällt. Die Mutterlaugen fluoresciren stark. Das Harz liess sich unerwartet leicht aufarbeiten. Beim Aufnehmen mit wenig Alkohol blieb eine kleine Menge unangegriffenes Dibromnaphtochinon zurück. Die im Alkohol

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 1427.

gelöste Substanz liess sich durch vorsichtigen Wasserzusatz gut fällen und durch Krystallisation aus Benzol-Ligroin leicht reinigen. Die Ausbeuten sind recht befriedigend. Die gelben Krystalle schmelzen bei 98°, sind bromfrei und lösen sich bei Zusatz geringer Mengen Natriumalkoholat zur alkoholischen Lösung mit schön blauer Farbe. Wässrige Sodalösung löst die Verbindung nicht, verdünntes kaustisches Alkali mit grüner Farbe und vorübergehender Fluorescenz. Beizen werden nicht gefärbt.

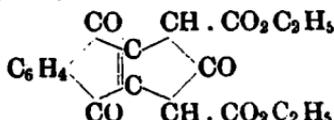
0.1872 g Sbst.: 0.4170 g CO<sub>2</sub>, 0.0917 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>10</sub>. Ber. C 60.76, H 5.49.

Gef. » 60.75, » 5.44.

Aus alkoholischer Lösung fällt nach Ammoniakzusatz durch Chlorbaryum ein rothes Baryumsalz, das in Benzol löslich und durch Ligroin fällbar ist.

α-Naphtochinonisoindondicarbonsäureester,



Diese Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von Alkali auf Naphtochinondimalonester. Man stellt sie dar, indem man die heisse alkoholische Lösung des Letzteren mit Natriumalkoholat so lange versetzt, bis die erst blaue in eine schöne grüne Lösung übergegangen ist. Dann wird sofort abgekühlt und mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, wobei die Mischung zu einem Brei haarfeiner, fast schwarzer Nadeln erstarrt. Diese werden noch feucht aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Die Nadeln sind dunkelgrün mit violetter Oberflächenschimmer.

0.1806 g Sbst.: 0.4239 g CO<sub>2</sub>, 0.0759 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 64.04, H 4.49.

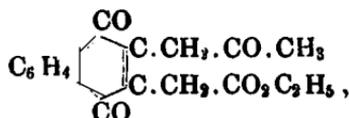
Gef. » 64.01, » 4.67.

Die Einwirkung des Alkalis spaltet also aus dem Dimalonester Koblenensäure und Alkohol ab, und führt zu einer neuen Ringbildung, für die ich in Ermangelung eines besseren den obigen Namen gewählt habe. Uebrigens ist ebensogut eine tautomere Formel denkbar. Dieselbe Verbindung hat Hr. Hoyer in meinem Laboratorium auf etwas anderem Wege erhalten.

Wie mit Malonsäureester wurde nun auch ein Dauerversuch mit Acetessigester angestellt, indem die alkoholische Mischung von 1 Mol.-Gew. Dibromnaphtochinon, 2 Mol.-Gew. Acetessigester und 2 Mol.-Gew. Natriumalkoholat über Nacht stehen gelassen wurde. Die Lösung war fast entfärbt, reagirte sauer und hatte das gesammte Reactionsproduct in Form eines rothen krystallinischen Niederschlages abgeschieden. In Alkohol und Essigsäure gelöst, fällt dieser durch Wasser in rothen

Flocken, die, aus Alkohol umkrystallisirt, prächtige rothe Nadeln geben. Schmp. 155°. Die Verbindung besitzt keinen sauren Charakter mehr, auch nicht gegen kaltes Natriumalkoholat. Ihr kommt wohl die beifolgende Constitution und der Name:

Acetonyl- $\alpha$ -naphtochinonessigsäureäthylester,



zu, und sie dürfte aus einem vorübergehend gebildeten Naphtochinon-diacetessigester gebildet sein, welcher unter dem Einfluss der alkalischen Reaction und vielleicht aus räumlichen Gründen an den benachbarten Acetessigesterketten Kohlensäure, Alkohol und Essigsäureabspaltung erlitten hat.

0.1888 g Sbst.: 0.4567 g  $\text{CO}_2$ , 0.0847 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6$ . Ber. C 68.00, H 5.33.

Gef. » 67.77, » 5.13.

Dieselbe Verbindung, die hier als Hauptproduct entsteht, hatte Hr. Michel in meinem Laboratorium bereits vor mir in kleinen Mengen als Nebenproduct bei der Reaction von 2.3-Dichlornaphtochinon auf Acetessigester neben Chlornaphtochinonacetessigester erhalten. Darauf erhielt er sie durch einen grossen Ueberschuss (5 Mol.) an Natriumacetessigester und durch Temperatursteigerung (10-minutenlanges Kochen des Ansatzes) aus dem Dichlornaphtochinon auch als Hauptproduct.

Nachdem jetzt auf die Orthodihalogen-Indone und -Chinone eine recht beträchtliche Zahl solcher Verbindungen mit Erfolg zur Einwirkung gelangt ist, welche denen des Malonesters analog bewegliche Wasserstoffe besitzen, nämlich: Malonester, Malonitril, Acetessigester, Benzoylessigester, Cyanessigester, Oxalessigester, Acetondicarbonsäureester, Glutaconester, Benzylcyanid, Benzoylacetone, Acetylacetone und Desoxybenzoïn, war es mir interessant zu constatiren, dass auch Acetophenon und das gewöhnliche Aceton in gleicher Weise gegen Dibrom- $\alpha$ -naphtochinon wirken. Diese Reaction zeigt daher in eclatanter Weise die leichtere Beweglichkeit, welche ein Wasserstoffatom der Methylgruppe durch die blosse Bindung derselben an eine Carbonylgruppe erfährt. Diese schönen Farbenreactionen dürften sich daher vielleicht für den Nachweis solcher Wasserstoffe als weithin sichtbarer Vorlesungsversuch eignen.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.