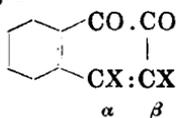


### 388. H. Hirsch: Ueber malonesterartige Derivate der halogenirten $\beta$ -Naphtochinone.

(Eingegangen am 1. August.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebermann habe ich die Farb-reaction<sup>1)</sup>, welche derselbe bei halogenirten Chinonen und Indonen gegen malonesterartige Derivate aufgefunden hat, am Dichlor- und Dibrom- $\beta$ -Naphtochinon weiter verfolgt und eine grössere Reihe von Abkömmlingen der beiden letzteren Verbindungen dargestellt.

Alle von mir erhaltenen Substanzen sind so gebaut, dass das eine Halogenatom durch den malonesterartigen Rest ersetzt ist. Beide Halogene zum Austausch zu bringen, wie dies bei den  $\alpha$ -Naphtochinon-derivaten häufig erreicht werden kann, gelang mir bei den  $\beta$ -Naphtochinonverbindungen bisher nicht. Diese Eigenthümlichkeit der Dihalogen- $\beta$ -naphtochinone beruht wohl darauf, dass die beiden mit Halogen besetzten Stellungen



nicht gleichwerthig sind.

Es war demnach auch von Interesse zu erforschen, ob der malonesterartige Rest in die  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung eintritt. Diese Frage dachte ich in der Weise zu lösen, dass ich die zuerst aus dem 3.4-Dichlor- und 3.4-Dibrom- $\beta$ -Naphtochinon dargestellten Verbindungen nachher aus 4-Brom-3-chlor- und 4-Chlor-3-brom- $\beta$ -Naphtochinon zu erhalten suchte und jedesmal die Art des in dem Reactionsproduct gebliebenen Halogens, sowie die Identität mit der früheren, gleich zusammengesetzten Verbindung feststellte. Diese Absicht musste im Laufe der Arbeit beschränkt werden auf das 4-Brom-3-chlor- $\beta$ -naphtochinon, das beim Bromiren von 3-Chlor- $\beta$ -naphtochinon, dessen Constitution Fröhlich<sup>2)</sup> bewiesen hat, entsteht. Das 3-Brom- $\beta$ -naphtochinon lieferte nämlich beim Chloriren nicht Chlorbrom- $\beta$ -naphtochinon, sondern sogleich Dichlor- $\beta$ -naphtochinon.

Die Versuche ergaben trotzdem ganz scharf, dass stets das in  $\alpha$ -Stellung befindliche Halogenatom durch den malonesterartigen Rest ersetzt wird.



Zur Darstellung dieser bisher unbekanntten Verbindung wurden 5 g Monochlor- $\beta$ -naphtochinon in 90 ccm Eisessig in gelinder Wärme

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 2079, 2903; 32, 260, 916; 33, 566.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 2493.

mit 4 g Brom versetzt. Die entstandene rothe Lösung wird sofort in 300 ccm siedendes Wasser gegossen. Dabei scheidet sich die Verbindung quantitativ in rothbraunen Flocken aus, die, aus Eisessig umkrystallisirt, bronzefarbene, goldglänzende Blättchen vom Schmp. 181.5° bilden.

0.1967 g Sbst.: 0.3164 g CO<sub>2</sub>, 0.0327 g H<sub>2</sub>O. — 0.2091 g Sbst.: 0.2567 g AgCl + AgBr.

C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>BrCl. Ber. C 44.21, H 1.47, Cl + Br 42.52.

Gef. » 43.87, » 1.84, » 42.75.

Das  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -chlor- $\beta$ -naphtochinon giebt mit alkoholischer Anilinslösung das



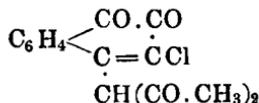
Aus Eisessig umkrystallisirt, tiefbraune, goldglänzende Nadelchen. Schmp. 250—252°.

0.2014 g Sbst.: 0.1012 g AgCl.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NCl. Ber. Cl 12.49. Gef. Cl 12.42.

Diese Verbindung ist identisch mit dem von Fröhlich<sup>1)</sup> aus Monochlor- und Dichlor- $\beta$ -Naphtochinon dargestellten Anilid, für das er die obige Formel bewiesen hat. Bei der Bromirung des Monochlor- $\beta$ -naphtochinons ist also das Bromatom in die allein noch unbesetzte 4-Stellung des Chinonkerns getreten.

Als das  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -chlor- $\beta$ -naphtochinon mit Acetylaceton unter Vermittelung von Natriumäthylat condensirt wurde, entstand neben Bromnatrium dasselbe Chlor- $\beta$ -naphtochinonacetylaceton wie aus Dichlor- $\beta$ -naphtochinon. Der Acetylacetonrest war also an Stelle des  $\alpha$ -ständigen Bromatoms getreten und daher kommt auch dem Acetylacetonderivat des Dichlor- $\beta$ -naphtochinons die Constitution



zu.

Durch noch eine Thatsache konnte dieses Resultat gestützt werden. 3-Chlor- und 3-Brom- $\beta$ -Naphtochinon, unter Durchleiten von Luft der Reaction gegen Acetylaceton unterworfen, lieferten dieselben Acetylacetonderivate wie die entsprechenden Dihalogen- $\beta$ -naphtochinone. Da auf Grund dieser Identität alle Stücke in demselben Kern stehen, kann der Acetylacetonrest nur die  $\alpha$ -Stellung einnehmen.

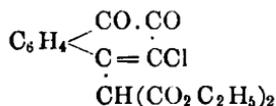
Hierdurch ist es wahrscheinlich, dass die Dihalogen- $\beta$ -naphtochinone allgemein gegen natriummalonesterartige Körper unter Aus-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 2493.

tausch des  $\alpha$ -Halogens reagieren. Dies Resultat ist insofern nicht uninteressant, als daraus folgt, dass der in *p*-Stellung befindliche Chinonsauerstoff eine grössere Lockerung des Halogenatoms bewirkt als der in Orthostellung befindliche Sauerstoff.

Da bei den folgenden Condensationen stets überschüssiges Alkali zugegen war, liess ich zur Orientirung über etwaige Nebenproducte zunächst Natriumäthylat auf Dichlor- $\beta$ -naphtochinon<sup>1)</sup> einwirken. Der Versuch führte zum 3-Chlor-4-äthoxy- $\beta$ -naphtochinon vom Schmp. 149°, das Zincke<sup>2)</sup> früher aus Tetrachlorketonaphtalin darstellte.

3-Chlor- $\beta$ -naphtochinon-4-malonester,



Je 2 g fein zerriebenes Dichlor- $\beta$ -naphtochinon werden in 50 ccm Alkohol aufgeschlämmt und unter kräftigem Umschütteln eine Lösung von 0.3 g Natrium in 12 ccm Alkohol, die mit 2.2 g Malonester versetzt ist, zugefügt. Sofort färbt sich die Mischung tiefblau. Man filtrirt nach einigen Minuten von dem durch die Reaction gebildeten Kochsalz und unangegriffenen Dichlorchinon ab, säuert das Filtrat an und verdünnt mit dem 5—10-fachen Volumen Eiswasser. Dabei scheidet sich das Reactionsproduct theils als Milch, theils als Oel aus, das aber in einer Kältemischung zu drusenförmigen Gebilden erstarrt. Aus Alkohol erhält man die Substanz in rothgelben, prismatischen Kryställchen. Schmp. 97°.

0.2120 g Sbst.: 0.4546 g CO<sub>2</sub>, 0.0896 g H<sub>2</sub>O. — 0.1906 g Sbst.: 0.4076 g CO<sub>2</sub>, 0.0786 g H<sub>2</sub>O. — 0.2072 g Sbst.: 0.0864 g AgCl.

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>Cl. Ber. C 58.22, H 4.28, Cl 10.10.  
Gef. » 58.48, 58.32, » 4.69, 4.58, » 10.30.

Die alkoholische Lösung des Chlor- $\beta$ -naphtochinonmalonesters wird durch Natriumäthylat tiefblau gefärbt.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Landsberger in absolutem Alkohol ergab:

0.3072 g Substanz, 12.58 g absoluten Alkohol, 0.08° Siedepunktserhöhung.  
Mol.-Gew. C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>Cl. Ber. 350.4. Gef. 351.

Lässt man das bei der Darstellung verwandte Reactionsgemisch 24 Stdn. stehen, so scheidet sich das Natriumsalz in blauschwarzen, glänzenden Nadeln aus.

0.2122 g Sbst: 0.0408 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>NaCl. Ber. Na 6.18. Gef. Na 6.23.

<sup>1)</sup> Zincke, diese Berichte 19, 2493; Ann. d. Chem. 283, 347.

<sup>2)</sup> Zincke, diese Berichte 21, 1043.

Aus der alkoholischen Lösung des Natriumsalzes fällt Barythydrat das

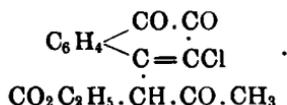
Baryumsalz als chocoladenbraunes Pulver.

0.2288 g Sbst.: 0.0634 g BaSO<sub>4</sub>.

(C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>Cl)<sub>2</sub>Ba. Ber. Ba 16.43. Gef. Ba 16.31.

Bei den folgenden Condensationen wurden auf 1 Mol. des Ausgangsmaterials 2 Mol. Natrium und 2—2½ Mol. des Methylderivats angewendet. Die Darstellung verlief im Allgemeinen wie bei der Malonesterverbindung und gestaltete sich nur insofern einfacher, als das Reactionsproduct sofort krystallinisch ausfiel.

### 3-Chlor-β-naphtochinon-4-acetessigester,



Rothe, glänzende Nadelchen aus Eisessig. Schmp. 175°. Alkalilösung grün.

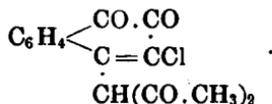
0.1910 g Sbst.: 0.4186 g CO<sub>2</sub>, 0.0754 g H<sub>2</sub>O. — 0.1988 g Sbst.: 0.0908 g AgCl.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>Cl. Ber. C 59.92, H 4.05, Cl 11.05.

Gef. » 59.77, » 4.38, » 11.29.

Bei nochmaliger Einwirkung von Natracetessigester auf diesen Körper konnte das noch vorhandene Chloratom nicht weiter ersetzt werden.

### 3-Chlor-β-naphtochinon-4-acetylaceton,



Wie aus den Darlegungen über die Constitution hervorgeht, wurde dieser Körper aus 3 verschiedenen halogenirten β-Naphtochinonen dargestellt.

#### 1. Aus Dichlor-β-naphtochinon.

Rothe, glänzende Nadeln aus Eisessig. Schmp. 217°; mit Natriumäthylat färbt sich die alkoholische Lösung schön grün. Die Verbindung löst sich mit grüner Farbe in Natronlauge und Soda, carminroth in concentrirter Schwefelsäure.

0.2028 g Sbst.: 0.4606 g CO<sub>2</sub>, 0.0734 g H<sub>2</sub>O. — 0.2188 g Sbst.: 0.1092 g AgCl.

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Cl. Ber. C 61.98, H 3.79, Cl 12.19.

Gef. » 61.94, » 4.02, » 12.34.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Aceton nach Landsberger ergab:

0.3000 g Sbst., 10.05 g Aceton, 0.175° Siedepunktserhöhung.  
Mol.-Gew.  $C_{15}H_{11}O_4Cl$ . Ber. 290.4. Gef. 285.

2. Aus  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -chlor- $\beta$ -naphtochinon.

Der Habitus der aus Eisessig erhaltenen Nadelchen, der Schmp. 217—218° und alle übrigen Eigenschaften lehren die Identität mit der eben beschriebenen Verbindung

0.2085 g Sbst.: 0.1031 g AgCl.  
 $C_{15}H_{11}O_4Cl$ . Ber. Cl 12.19. Gef. Cl 12.22.

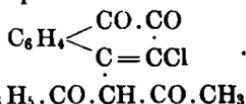
3. Aus Monochlor- $\beta$ -naphtochinon.

Das Gemisch von Monochlor- $\beta$ -naphtochinon, Acetylaceton und Natriumäthylat ist im ersten Moment braunroth, färbt sich aber an der Luft sofort grün. Der Vorgang wird befördert, indem man zehn Minuten einen kräftigen Luftstrom durch die Flüssigkeit saugt.

Prächtige, rothe Nadeln aus Eisessig. Schmp. 218°.  
0.2035 g Sbst.: 0.1018 g AgCl.  
 $C_{15}H_{11}O_4Cl$ . Ber. Cl 12.19. Gef. Cl 12.36.

Die Darstellung verläuft hier unter Oxydation zweier Wasserstoffatome durch den Luftsauerstoff. Im Anfang erfolgt wahrscheinlich intermediäre Reduction des Chinons zum Hydrochinon.

3-Chlor- $\beta$ -naphtochinon-4-benzoylaceton,

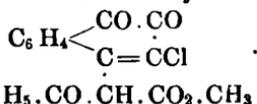


Dunkelrothe, glänzende Täfelchen aus Eisessig, Schmp. 195°.  
Dunkelgrüne Alkalilösung.

0.2014 g Sbst.: 0.5020 g  $CO_2$ , 0.0742 g  $H_2O$ . — 0.2044 g Sbst.: 0.0790 g AgCl.

$C_{20}H_{13}O_4Cl$ . Ber. C 68.10, H 3.69, Cl 10.04.  
Gef. » 67.98, » 4.09, » 9.55.

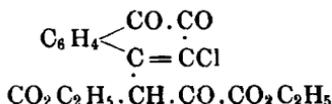
3-Chlor- $\beta$ -naphtochinon-4-benzoylessigsäuremethylester,



Ziegelrothes, feinkrystallinisches Pulver. Schmp. 173°. Löst sich in Alkali olivgrün.

0.2022 g Sbst.: 0.4830 g  $CO_2$ , 0.0752 g  $H_2O$ . — 0.2125 g Sbst.: 0.5077 g  $CO_2$ , 0.0730 g  $H_2O$ . — 0.1944 g Sbst.: 0.0782 g AgCl.

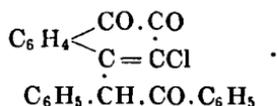
$C_{20}H_{13}O_5Cl$ . Ber. C 65.14, H 3.53, Cl 9.61.  
Gef. » 65.14, 65.16, » 4.13, 3.81, » 9.94.

3-Chlor- $\beta$ -naphtochinon-4-oxalessigester,

Orangerothe, glänzende Blättchen aus Alkohol. Schmp. 127.5°. Natriumäthylat färbt die alkoholische Lösung rothbraun. Nur wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt, entwickelt die Substanz stürmisch Kohlenoxyd.

0.2232 g Sbst.: 0.4624 g CO<sub>2</sub>, 0.0904 g H<sub>2</sub>O. — 0.1900 g Sbst.: 0.3958 g CO<sub>2</sub>, 0.0718 g H<sub>2</sub>O. — 0.2010 g Sbst.: 0.0748 g AgCl. — 0.1950 g Sbst.: 0.0744 g AgCl.

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>Cl. Ber. C 57.08, H 3.96, Cl 9.35.  
Gef. » 56.50, 56.81, » 4.50, 4.19, » 9.20, 9.43.

3-Chlor- $\beta$ -naphtochinon-4-desoxybenzoin,

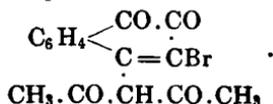
Es wurde bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet und die Reaktionsflüssigkeit erst nach 1/2 Stunde abfiltrirt. Beim Ansäuern ist jeder Säureüberschuss zu vermeiden, da sonst der Körper zum grossen Theil verharzt.

Glänzende, verfilzte Nadelchen von goldgelber Farbe. Schmp. 195.5°. Die Verbindung wird durch Natriumäthylat tiefroth gefärbt.

0.1940 g Sbst.: 0.5285 g CO<sub>2</sub>, 0.0750 g H<sub>2</sub>O. — 0.1931 g Sbst.: 0.0733 g AgCl.

C<sub>24</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Cl. Ber. C 74.53, H 3.88, Cl 9.16.  
Gef. » 74.29, » 4.29, » 9.38.

Dieselbe chlorhaltige Substanz wurde auch bei einer Temperatur von 50°, in der Siedehitze und bei sehr langer Dauer der Reaction erhalten.

3-Brom- $\beta$ -naphtochinon-4-acetylaceton,

Die Verbindung wurde aus Dibrom- und Monobrom- $\beta$ -Naphtochinon<sup>1)</sup> dargestellt.

1. Aus Dibrom- $\beta$ -naphtochinon gelang es nicht, den Körper in völlig reiner Form zu erhalten. Tiefrothe, glänzende Nadeln aus Alkohol. Schmp. 211°.

<sup>1)</sup> Zincke, diese Berichte 10, 2493.

0.2167 g Sbst.: 0.4225 g CO<sub>2</sub>, 0.0671 g H<sub>2</sub>O. — 0.2112 g Sbst.: 0.1248 g AgBr.

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Br. Ber. C 53.73, H 3.28, Br 23.88.

Gef. » 53.17, » 3.44, » 25.14.

Die alkoholische Lösung wird durch Natriumäthylat olivgrün gefärbt. Natronlauge und Soda lösen unverändert mit braunrother Farbe, concentrirte Schwefelsäure carminroth.

Die Eigenschaften zeigen die völlige Identität mit dem

2. aus 3-Brom-β-naphtochinon unter Durchleiten von Luft erhaltenen Acetylacetonderivat.

Tiefrothe Nadeln vom Schmp. 212°.

0.2212 g Sbst.: 0.4376 g CO<sub>2</sub>, 0.0706 g H<sub>2</sub>O. — 0.2065 g Sbst.: 0.1168 g AgBr.

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Br. Ber. C 53.73, H 3.28, Br 23.88.

Gef. » 53.95, » 3.51, » 24.07.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

### 389. Th. Lanser und F. Wiedermann: Ueber weitere malonesterartige Verbindungen mit halogenirten Indonen.

(Eingegangen am 1. August.)

Im Anschluss an die Veröffentlichungen von C. Liebermann<sup>1)</sup> über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand, worin Hr. Geh.-Rath Liebermann auch bereits einige unserer Resultate mitgetheilt hat, stellen wir im Folgenden den Rest unserer Versuche kurz zusammen.

Sofern nichts Anderes bemerkt ist, geschah die Darstellung der folgenden Verbindungen stets in der schon früher mitgetheilten Weise durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von 1 Mol.-Gew. Dichlor- oder Dibrom-Indon mit 1 Mol.-Gew. der betreffenden malonesterartigen Verbindung, Zufügen von 2 At.-Gew. Natrium in Alkohol, Ansäuern nach kurzem Stehen, Ausfällen und Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig.



Röthlich-braune Nadelchen aus verdünntem Eisessig. Schmp. 159° unter Aufschäumen.

0.1823 g Sbst.: 18.9 ccm N (23°, 762 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>ClON<sub>2</sub>. Ber. N 12.25. Gef. N 11.71.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 260, 916.