

0.2167 g Sbst.: 0.4225 g CO₂, 0.0671 g H₂O. — 0.2112 g Sbst.: 0.1248 g AgBr.

C₁₅H₁₁O₄Br. 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 CO₂, 0.0706 g H₂O. — 0.2065 g Sbst.: 0.1168 g AgBr.

C₁₅H₁₁O₄Br. 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. Liebermann¹⁾ 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.

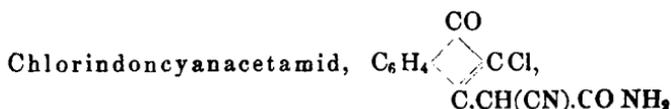


Röthlich-braune Nadelchen aus verdünntem Eisessig. Schmp. 159° unter Aufschäumen.

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

C₁₂H₅ClON₂. Ber. N 12.25. Gsf. N 11.71.

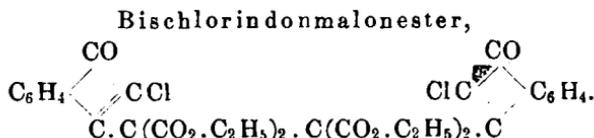
¹⁾ Diese Berichte 32, 260, 916.



bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, weisse (Analyse I), aus Eisessig gelbe Nadelchen (Analyse II), die aber nach Zusammensetzung und Eigenschaften identisch sind. Schmp. 208—209°. Löslich in Alkali mit rother Farbe.

I. 0.1251 g Sbst.: 0.0718 g AgCl. — II. 0.1792 g Sbst.: 0.0998 g AgCl. — 0.1796 g Sbst.: 17.1 ccm N (18°, 758 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{ClO}_2$. Ber. Cl 14.40, N 11.36.
 Gef. I. » 14.20, II. 14.17, » 10.97.



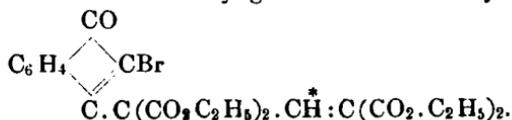
Bei dem Versuch, das in dem Chlorindonmalonester noch vorhandene Chloratom durch Kochen mit feuchtem Silberoxyd zu entfernen, wirkte das Silberoxyd oxydirend. Aus 2 Mol.-Gew. Chlorindonmalonester werden die durch Metall vertretbaren Wasserstoffatome fortoxydirt und die Reste gebunden. Die neue Verbindung, den Bischlorindonmalonester, erhält man, indem man eine alkoholische Lösung des Chlorindonmalonesters einige Minuten mit überschüssigem feuchtem Silberoxyd kocht und heiss filtrirt. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten feine Nadelchen aus; der grössere Theil der neuen Verbindung wird durch Auskochen des Silberoxydschlammes mit heissem Chloroform gewonnen.

Der Bischlorindonmalonester bildet feine, weisse Nadelchen vom Schmp. 219—220°, die schwer in Alkohol, Benzol, Ligroin, leicht in heissem Chloroform und Eisessig löslich sind. Sie lösen sich nicht in wässrigem oder alkoholischem Alkali. Selbst mit heissem Natriumalkoholat giebt die Verbindung keine Färbung ein Zeichen, dass ihr der durch Alkali ersetzbare Wasserstoff fehlt.

0.1728 g Sbst.: 0.3753 g CO₂, 0.0688 g H₂O. — 0.1909 g Sbst.: 0.0866 g AgCl.

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_{10}\text{Cl}_2$. Ber. C 59.72, H 4.35, Cl 11.04.
 Gef. » 59.23, » 4.42, » 11.16.

Bromindondicarboxylglutacensäureäthylester,



2 Theile Dibromindon werden fein zerrieben, in ein Rohr eingefüllt und hierzu die alkoholische Lösung der äquivalenten Menge

(2.5 Th.) Natriumdicarboxylglutaconsäureester, $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CH}$ $\text{CNa}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ gegeben. Man erhitzt ca. 1 Stunde auf 140° . Nach dem Erkalten filtrirt man vom ausgeschiedenen Bromnatrium, versetzt die alkoholische Lösung mit Eisessig und fällt die neue Verbindung mit Eiswasser aus. Aus heissem Alkohol krystallisirt, erhält man sie in gelben Nadelchen vom Schmp. 131° . In Alkohol, Eisessig, Benzol ist sie leicht löslich, unlöslich in Ligroin. Die Ausbeute ist quantitativ.

0.2104 g Subst.: 0.4130 g CO_2 , 0.0912 g H_2O . — 0.1839 g Subst.: 0.0645 g AgBr.

$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_9\text{Br}$. Ber. C 53.63, H 4.65, Br 14.89.

Gef. » 53.53, » 4.81, » 14.69.

In Alkali ist die Verbindung mit schöner blauer Farbe löslich. Die Alkalilöslichkeit beruht hier offenbar auf dem in obiger Formel mit einem Sternchen (*) bezeichneten, von Henrich¹⁾ als mit saurer Natur begabt erkanntem Wasserstoffatom.

Chlorfreie Substanz aus Dichlorindon und Natriummalonester.

Die von Roser und Haselhoff aus Dichlorindon und Natriummalonester erhaltene chlorfreie Substanz, gelang es erst nach sehr vielen vergeblichen Versuchen wieder zu finden. Man erhält sie am besten, indem man 1 Mol.-Gew. Dichlorindon mit 2 Mol.-Gew. Malonester und etwas mehr als 2 At.-Gew. Natrium in alkoholischer Lösung $1\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflusskühler kocht. Die zuerst schön rothe Farbe wird bald schmutzig braun, und es scheidet sich eine braune voluminöse Substanz ab, die abfiltrirt, mit verdünntem Alkohol und viel Wasser gewaschen und aus Eisessig unkrystallisirt wird. Die gelben Nadelchen schmelzen bei $193-194^\circ$, entsprechend den Angaben von Roser und Haselhoff. In Berührung mit Alkali nimmt die Substanz eine braune Färbung an und löst sich dann in sehr geringer Menge in heissem Wasser. Anscheinend bildet sich ein Natriumsalz, dessen Reindarstellung nicht gelang. Die Verbindung wird stets, auch bei Anwendung von Dibromindon, in sehr geringer Ausbeute (etwa 8 pCt.) erhalten.

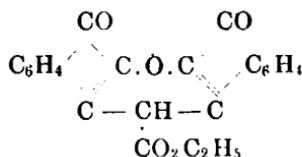
0.1967 g Subst.: 0.5369 g CO_2 , 0.0675 g H_2O . — 0.1759 g Subst.: 0.4804 g CO_2 , 0.0627 g H_2O . — 0.1806 g Subst.: 0.4929 g CO_2 , 0.0628 g H_2O .

Gef. C 74.44, 74.48, 74.43. H 3.81, 3.96, 3.86.

Diese Zahlen stimmen nicht mit denen von Roser und Haselhoff (Gef. C 76.91, 75.47, H 4.20, 4.29) überein und auch nicht auf ihre Formel $\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (Ber. C 76.14, H 3.55). Sie würden sich am ehesten mit einer Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_5$ vereinigen lassen, für welche sich

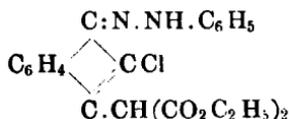
¹⁾ Ann. d. Chem. 274, 138.

C 73.74 und H 3.91 berechnen, und deren Constitution man sich folgendermaassen vorstellen könnte:



Da aber die geringe Ausbeute eine weitergehende Untersuchung verhindert, darf diese Formel vorläufig nicht als gesichert gelten¹⁾.

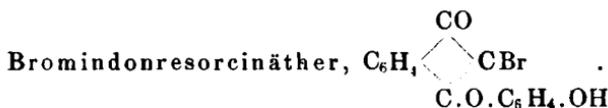
Phenylhydrazon des Chlorindonmalonesters,



Um zu zeigen, dass in den Indonmalonestern, wie die übrigen Einzelbestandtheile, so auch der Kester intact sind, wurde die obige Verbindung durch Kochen einer alkoholischen Lösung des Chlorindonmalonesters mit salzsaurem Phenylhydrazin dargestellt. Derbe, braune Nadeln; Schmp. 144–145°; in den üblichen Lösungsmitteln mässig leicht löslich; giebt mit Natriumalkoholat in der Kälte eosinrothe Färbung; löst sich beim Kochen vollständig auf.

0.1871 g Sbst.: 0.4334 g CO₂, 0.0891 g H₂O. — 0.1824 g Sbst.: 11.3 cem N (18°, 759 mm). — 0.1840 g Sbst.: 0.0624 g AgCl.

C₂₂H₂₁N₂ClO₄. Ber. C 64.00, H 5.05, Cl 8.52, N 6.79.
Gef. » 63.90, » 5.29, » 8.39, » 7.15.



Gelbe Nadelchen, Schmp. 171°, löslich in Alkali mit blauer Farbe. Im Vacuumexsiccator getrocknet.

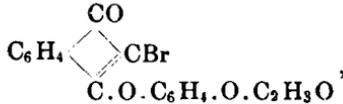
0.2084 g Sbst.: 0.4325 g CO₂, 0.0572 g H₂O. — 0.2250 g Sbst.: 0.1332 g AgBr.

C₁₅H₉BrO₃. Ber. C 53.78, H 2.87, Br 25.24.
Gef. » 53.59, » 3.05, » 24.18.

Dass der Resorcinrest der vorstehenden Formel entsprechend gebunden ist, zeigt die Bildung des

¹⁾ Siehe auch die folgende Abhandlung von S. Schlossberg.

Monoacetyl bromindonresorcinäthers,



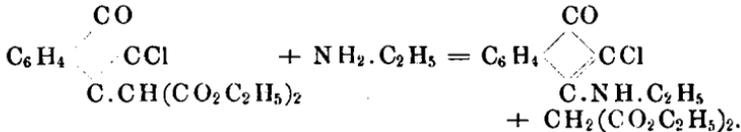
beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Aus 50-procentiger Essigsäure umkrystallisirt, bildet er gelbe Kryställchen vom Schmp. 105°.

0.1841 g Sbst.: 0.3857 g CO₂, 0.0554 g H₂O. — 0.2059 g Sbst.: 0.1070 g AgBr.

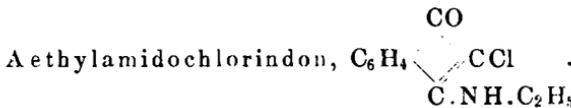
C₁₇H₁₁O₄Br. Ber. C 56.96, H 3.06, Br 22.29.
Gef. » 57.14, » 3.35, » 22.11.

Verhalten des Chlorindonmalonesters gegen Aminbasen.

Chlorindonmalonester, in alkoholischer Lösung mit Aethyl- oder Benzyl-Amin zusammengebracht, spaltet schon in der Kälte, schneller beim Erhitzen den Malonesterrest ab. Für ihn tritt der Aminrest ein:



Diese Reaction schien durch die Abspaltung des Malonesterrestes, d. h. der Sprengung der Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen, so auffallend, dass sie eingehend untersucht wurde, indem einerseits der Malonester als Spaltungsproduct nachgewiesen, andererseits die gleichen Amidverbindungen aus Dichlorindon und den entsprechenden Aminbaseu direct hergestellt und verglichen wurden, wobei sie sich mit den durch Spaltung erhaltenen Producten als identisch erwiesen.



2 Gew.-Th. Chlorindonmalonester werden mit ihrem 12-fachen Gewicht Alkohol übergossen, mit 1 Gew.-Th. Aethylamin versetzt und über Nacht stehen gelassen. Das in derben, rothen Nadeln auskrystallisirte Product wird mit wenig verdünntem Alkohol und viel Wasser bis zur vollständigen Entfernung des Aethylamins ausgewaschen und dann aus heissem Alkohol oder Chloroform umkrystallisirt. Zersetzungspunkt 188°. Unlöslich in wässrigem, leicht löslich in alkoholischem Alkali mit blauer Farbe.

0.1614 g Sbst.: 0.3750 g CO₂, 0.0732 g H₂O. — 0.1989 g Sbst.: 11.0 ccm N (18°, 764 mm). — 0.1719 g Sbst.: 0.1168 g AgCl.

C₁₁H₁₀ClNO. Ber. C 63.16, H 4.82, Cl 17.11, N 6.74.
Gef. » 63.36, » 5.04, » 16.81, » 6.45.

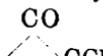
Zum Nachweis des abgespaltenen Malonesterrestes wurde die vom rohen Aethylamidochlorindon abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb ein bräunliches Oel, das auf Zusatz von alkoholischer Dichlorindon-Lösung mit Natriumalkoholat die charakteristische Rothfärbung gab, durch die der Malonester ausgezeichnet ist.

Das aus Dichlorindon mit Aethylamin direct dargestellte Aethylamidochlorindon erwies sich in allen Stücken mit dem Vorigen identisch und gab bei der Analyse ¹⁾:

0.1877 g Sbst.: 0.1253 g AgCl.

$C_{11}H_{10}OCIN$. Ber. Cl 17.11. Gef. Cl 16.51.

Die Spaltung des Chlorindonmalonesters durch Benzylamin erfolgt in derselben Weise, wie die durch Aethylamin. Das so erhaltene

CO
 Benzylamidochlorindon, C_6H_5  , bildet rothe,
 $C.NH.CH_2.C_6H_5$

säulenförmige Krystalle vom Zersetzungspunkt 182° und ist unlöslich in wässrigem, leicht löslich in alkoholischem Alkali mit gelber Farbe.

0.1806 g Sbst.: 0.4708 g CO_2 , 0.0759 g H_2O . — 0.1847 g Sbst.: 7.9 ccm N (20°, 754 mm). — 0.1852 g Sbst.: 0.0942 g AgCl.

$C_{16}H_{12}OCIN$. Ber. C 71.24, H 4.45, N 5.19, Cl 13.25.

Gef. » 71.19, » 4.67, » 4.85, » 12.58.

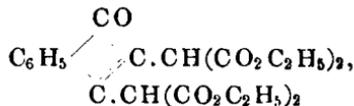
Das direct aus Dichlorindon mit Benzylamin erhaltene Benzylamidochlorindon erwies sich wieder als identisch mit dem Vorigen.

0.1972 g Sbst.: 0.1034 g AgCl.

$C_{16}H_{12}OCIN$. Ber. Cl 13.25. Gef. Cl 13.27.

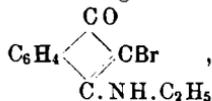
Tribenzoylenbenzol aus Dibromindon.

Bei dem Versuch, den Eintritt zweier Mol. Malonester in 1 Mol. Dibromindon durch verschärfte Reaction, durch Temperaturerhöhung, zu erzielen, wurde nicht der erwartete Indondimalonester,



sondern ein Condensationsproduct des Dibromindons erhalten.

¹⁾ Das aus dem Dibromindon hergestellte Aethylamidobromindon,



bildet rothe Nadeln, Zersetzungspunkt 151° .

0.2022 g Sbst.: 0.1500 g AgBr.

$C_{11}H_{10}OBrN$. Ber. Br 31.75. Gef. Br 31.57.

Erhitzt man nämlich 2 Gew.-Th. Dibromindon, 1.3 Th. Natriummalonester und 8 Th. Alkohol 2—3 Stunden im Rohr auf 170—180°, so ist nach dem Erkalten eine gelbe Verbindung abgeschieden, die abfiltrirt und mit heissem Alkohol gut ausgewaschen wird. Sie ist halogenfrei, unlöslich auch in kochendem Alkali, desgl. in Alkohol, Eisessig, Chloroform. Aus siedendem Benzol, Mesitylen oder Xylol, in denen sie sehr schwer löslich ist, krystallisirt sie in gelben Nadelchen, welche bei 360° noch nicht schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit braunrother Farbe.

0.1029 g Sbst.: 0.3180 g CO₂, 0.0339 g H₂O.

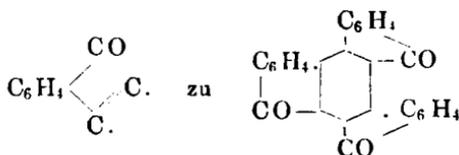
C₂₇H₁₂O₃. Ber. C 84.37, H 3.13.

Gef. » 84.28, » 3.66.

Alle Eigenschaften der Verbindung stimmen mit denen des Tribenzoylenbenzols überein, welches von Gabriel und Michael entdeckt und später von Liebermann und Bergami bei der Oxydation von Truxen erhalten worden ist.

Ein Vergleich mit einer Probe der aus Truxen dargestellten Verbindung erwies deren vollständige Identität.

Bei dieser verstärkten Reaction werden also die beiden Bromatome ohne Ersatz aus dem Dibromindon herausgenommen, und drei der so entstandenen Reste



verkettet.

Dieselbe Verbindung entsteht auch in sehr kleiner Menge (etwa 4 pCt.), wenn man 2 Gew.-Th. Dibromindon mit 3 Th. Malonester und 3 Th. entwässertem Natriumacetat zusammenreibt und einige Stunden im Oelbade auf 180° erhitzt.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.