

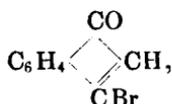
390. S. Schlossberg: Ueber das γ -Brom- α -Indon und einige seiner Derivate.

(Eingegangen am 1. August.)

C. Liebermann und ich¹⁾ haben vor Kurzem gezeigt, dass das von Meldola und Hughes²⁾ beschriebene Monobromindon kein solches, sondern Monobrom- α -Naphtochinon ist, und dass auch sämmtliche, von Meldola und Hughes aus ihrem sogenannten Bromindon dargestellte Derivate nicht Indon-, sondern Naphtochinon-Derivate sind. Es blieb nun nur noch übrig, das bisher unbekannte Monobromindon und von diesem aus die den Meldola-Hughes'schen entsprechenden Derivate herzustellen, um so durch directen Vergleich die Verschiedenheit der wahren Indonderivate von den Meldola-Hughes'schen Verbindungen zu zeigen.

Die Herstellung des Monobromindons erwies sich anfangs als recht schwierig und gelang erst nach langen Mühen, wesentlich dadurch, dass eine von Hrn. Th. Lanser³⁾ im hiesigen Laboratorium für die Darstellung von Dibromindon aufgefundene Methode, welche auf der Destillation einer Mischung von Dibromzimmtsäure und Phosphorpentoxyd im Vacuum beruht, mit freundlicher Genehmigung des Hrn. Dr. Lanser auf die Monobromallozimmtsäure (Schmp. 159⁰) übertragen wurde. Auch hier bot anfangs die ungemaine Zersetzlichkeit des Monobromindons grosse Schwierigkeiten, nach deren Ueberwindung sich dann leicht eine Anzahl der gewünschten Derivate, sowie weiter eine Serie von Condensationsproducten mit malonsäureesterartigen Verbindungen gewinnen liess. Hierbei wurde dann überall in vollem Maasse die vorausgesetzte Verschiedenheit der Indon- von den Naphtochinon-Derivaten constatirt.

Dass das auf angegebenem Wege gewonnene Monobromindon ein γ -Brom- α -Indon ist,



wie es Meldola und Hughes bei ihren Versuchen erhalten haben wollten, ergibt sich zwar schon aus der von Liebermann und Scholz⁴⁾, sowie Liebermann⁵⁾ für die Ausgangssäure festgestellten Constitution als β -Bromallozimmtsäure, einen neuen, unabhängigen

¹⁾ Liebermann, Schlossberg, diese Berichte 32, 546 und 2096.

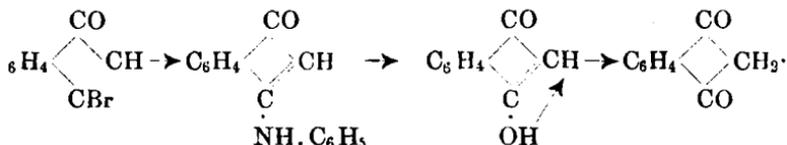
²⁾ Meldola, Hughes, Chem. Soc. Journ. N. S. 57, 393, 631 und 808.

³⁾ Lanser, diese Berichte 32, 2477.

⁴⁾ Liebermann, Scholz, diese Berichte 25, 950.

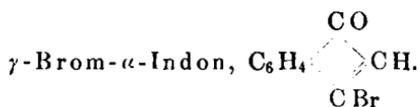
⁵⁾ Liebermann, diese Berichte 28, 136.

Beweis dafür habe ich aber noch vom Monobromindon aus führen können, indem ich dieses erst in sein Anilid und Letzteres durch Lösen in rauchender Salzsäure in Diketohydrinden verwandelte, wobei die Umwandlung im Sinne der folgenden Schemata, zuletzt unter Uebergang in die tautomere Form erfolgt:



An den Eigenschaften des jetzt von mir dargestellten γ -Brom- α -Indons lässt sich zeigen, dass dasselbe dem Meldola-Hughes'schen Monobromnaphtochinon nicht einmal beigemischt sein konnte; denn erstens geht Monobromindon beim Bromiren quantitativ in Dibromindon über, das sich wegen seiner charakteristischen Eigenschaften nicht wohl hätte übersehen lassen, dann aber ist es unter den Bedingungen, unter welchen Meldola und Hughes es erhalten haben wollten — Behandlung von Dibrom- α -Naphthol mit rauchender Salpetersäure — garnicht beständig, sondern geht, wie ich fand, in Diketohydrinden, bezw. Dibromdiketohydrinden über.

Monobromindon giebt mit malonsäureesterartigen Verbindungen und Natriumalkoholat die den Indonen charakteristische Rothfärbung. Jedoch gelang es mir nur in einem Falle (mit Cyanessigsäureester), die einfachste Verbindung zu fassen. Im Uebrigen geht die Condensation der malonsäureesterartigen Verbindungen gleich weiter, gegen ein zweites Molekül Monobromindon, wodurch sich als Endproduct die unten beschriebenen, complicirteren Verbindungen ergeben.



Je 4 g Phenylpropionsäurehydrobromid werden mit ca. 5 g Phosphorpentoxyd innig gemischt und in einem Anschütz'schen Vacuumdestillirkölbchen bei ca. 19 mm Druck destillirt. Die überdestillirenden orangegelben Dämpfe verdichten sich in der Vorlage zunächst zu einem orangefarbenen Oel, das bald zu kleinen, goldgelben Nadelchen erstarrt. Sie schmelzen bei 64° und sind äusserst leicht löslich in Eisessig, Aceton, Alkohol, Benzol und Aether, weniger in Ligroin. Das Monobromindon war sehr schwer zur Analyse zu bringen, weil es sich meist schon beim Stehen verändert und zu verharzen beginnt. Rein wurde es erhalten durch vorsichtiges Ausfällen aus seiner Eisessiglösung mit Wasser, wobei es in kleinen, eigelben Nadelchen erhalten wird, die abfiltrirt, sorgfältig ausgewaschen und durch Aufstreichen

auf glattes, poröses Porzellan getrocknet werden. Die Verbindung wurde dann nach 6—8-stündigem Stehen im Exsiccator analysirt.

0.1766 g Sbst.: 0.3369 g CO₂, 0.0448 g H₂O. — 0.1328 g Sbst.: 0.1194 g AgBr. — 0.1207 g Sbst.: 0.1084 g AgBr.

C₉H₅BrO. Ber. C 51.67, H 2.39, Br 38.28.

Gef. » 52.02, » 2.81, » 38.25, 38.11.

Die Ausbeute beträgt 30 pCt. der theoretischen.

Beim Bromiren des Monobromindons in Eisessiglösung, erhält

man quantitativ Dibromindon, C₆H₄ $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CBr} \end{array}$ CBr, welches durch seine charakteristischen Eigenschaften und durch die Analyse identificirt wurde.

0.1413 g Sbst.: 0.1843 g AgBr.

C₉H₄Br₂O. Ber. Br 55.55. Gef. Br 55.49.

Beim Auflösen von Monobromindon in kalter, rauchender Salpetersäure oder concentrirter Schwefelsäure entsteht Dibromdiketohy-

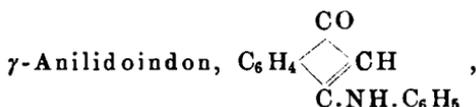
drinden, C₆H₄ $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}$ CBr₂. Kleine, farblose Blättchen vom Schmp. 175°.

Identisch mit dem von Kronfeld ¹⁾, Zincke und Gerland ²⁾, sowie Wislicenus ³⁾ erhaltenen Dibromdiketohydrinden.

0.1678 g Sbst.: 0.2197 g CO₂, 0.0244 g H₂O. — 0.1107 g Sbst.: 0.1357 g AgBr. — 0.1377 g Sbst.: 0.1703 g AgBr ⁴⁾.

C₉H₄Br₂O₂. Ber. C 35.52, H 1.31, Br 52.63.

Gef. » 35.70, » 1.61, » 52.16, 52.47.



entsteht beim Zusatz von Anilin zu einer heissen, alkoholischen Lösung von Monobromindon. Metallglänzende, bronzefarbige Blättchen aus warmem Alkohol. Schmp. 204—205° unter Zersetzung, leicht löslich in warmen Eisessig, Aceton und Alkohol, weniger in Benzol, fast unlöslich in Aether und Ligroin.

0.1694 g Sbst.: 0.5044 g CO₂, 0.0812 g H₂O. — 0.1937 g Sbst.: 10.9 ccm N (19°, 759.4 mm).

C₁₅H₁₁NO. Ber. C 81.45, H 4.98, N 6.33.

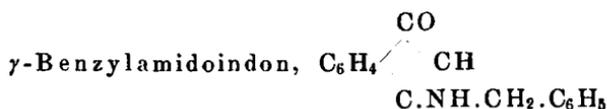
Gef. » 81.20, » 5.32, » 6.47.

¹⁾ Kronfeld, diese Berichte 17, 720.

²⁾ Zincke, Gerland, diese Berichte 20, 3216.

³⁾ Wislicenus, Ann. d. Chem. 246, 354.

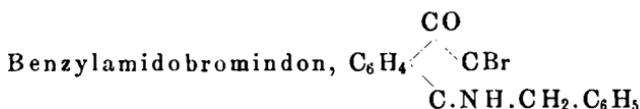
⁴⁾ Zu dieser Analyse wurde ein mit concentrirter Schwefelsäure erhaltenes Präparat angewandt.



Aus Benzylamin und Monobromindon in alkoholischer Lösung. Kleine, goldbraune Prismen vom Schmp. 164°. Löslichkeit wie bei der vorstehenden Verbindung.

0.2059 g Sbst.: 0.6133 g CO₂, 0.1052 g H₂O. — 0.2096 g Sbst.: 10.9 ccm N (20°, 758.6 mm).

C₁₆H₁₃NO. Ber. C 81.70, H 5.53, N 5.95.
Gef. » 81.20, » 5.67, » 5.96.

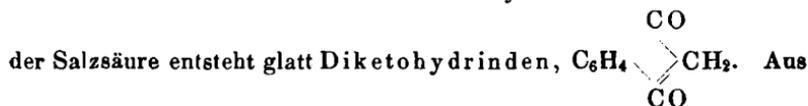


entsteht bei analoger Behandlung von Dibromindon mit Benzylamin. Orangefarbige Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 153°; leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwierig in Benzol und Aether, unlöslich in Ligroin.

0.2068 g Sbst.: 0.4651 g CO₂, 0.0792 g H₂O. — 0.1262 g Sbst.: 0.0694 g AgBr. — 0.1647 g Sbst.: 6.1 ccm N (23.5°, 761.5 mm).

C₁₆H₁₂BrNO. Ber. C 61.15, H 3.82, Br 25.47, N 4.46.
Gef. » 61.33, » 4.26, » 25.57, » 4.20.

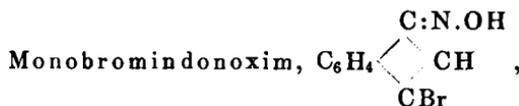
Beim Auflösen von Anilido- oder Benzylamido-Indon in rauchen-



der sauren Lösung wurde es mit Aether extrahirt. Aus Ligroin umkrystallisirt, wurde es in farblosen Nadelchen, die sich in Alkali mit gelber Farbe lösten und bei 130° schmolzen, erhalten. Zu seiner Identificirung wurde es noch in das charakteristische Anhydrobis-diketohydrinden übergeführt.

0.1756 g Sbst.: 0.4788 g CO₂, 0.0658 g H₂O.

C₉H₆O₂. Ber. C 73.97, H 4.11.
Gef. » 73.58, » 4.17.



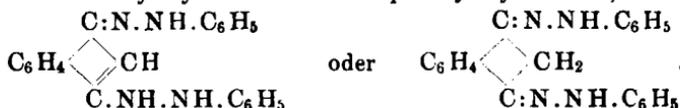
entsteht bei etwa viertelstündigem Kochen einer alkoholischen Monobromindonlösung mit salzsaurem Hydroxylamin. Kleine, lanzettförmige, blassgelbe Nadelchen aus verdünntem Alkohol. Auusserst leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht in Benzol, schwieriger in Eisessig, wenig in heissem Wasser. Schmilzt bei 98°.

0.1780 g Sbst.: 0.3150 g CO₂, 0.0494 g H₂O. — 0.1989 g Sbst.: 11.0 ccm N (18°, 764 mm). — 0.1459 g Sbst.: 0.1221 g AgBr.

C₉H₆BrNO. Ber. C 48.21, H 2.68, N 6.25, Br 35.71.

Gef. » 48.26, » 3.08, » 6.45, » 35.60.

Phenylhydrazino-indonphenylhydrazon,

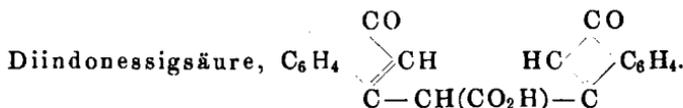


Beim Zusatz von Phenylhydrazin zu einer heissen, alkoholischen Lösung von Monobromindon. Kleine rothbraune Nadelchen, die bei 142° unter Zersetzung schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Benzol und Aether. In alkoholischem Natron mit schön kornblumenblauer Farbe als Alkalisalz löslich; wird durch Wasser oder verdünnte Mineralsäuren wieder gefällt.

0.1729 g Sbst.: 0.4897 g CO₂, 0.0891 g H₂O. — 0.1745 g Sbst.: 27 ccm N (26.0°, 767 mm).

C₂₁H₁₈N₄. Ber. C 77.30, H 5.52, N 17.17.

Gef. » 77.24, » 5.72, » 17.36.



1 g γ -Brom- α -Indon wird in ca. 3 ccm Alkohol gelöst und mit 0.8 g Malonsäureester versetzt. Zu der Mischung wird eine kalte Lösung von 0.2 g Natrium in 6 ccm Alkohol hinzugesetzt. Die Lösung färbt sich sofort prächtig roth, und nach einigen Minuten erstarrt die ganze Reaktionsmasse. Beim Einschütten derselben in Wasser fällt ein voluminöser, orangefarbiger Niederschlag zu Boden, welcher abfiltrirt, ausgewaschen und auf Porzellan gestrichen wird. Die so erhaltene Substanz ist das Natriumsalz der Diindonessigsäure. Dasselbe wird in Eisessig gelöst und die so freigemachte Säure durch Wasser gefällt. Krystallisirt aus Alkohol in kleinen, hellgelben Nadelchen, die bei 192° schmelzen. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und siedendem Alkohol. Giebt mit Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung keine Rothfärbung, sondern einen orangefarbigem, voluminösen Niederschlag des Natriumsalzes.

0.1774 g Sbst.: 0.4883 g CO₂, 0.0633 g H₂O. — 0.1978 g Sbst.: 0.5432 g CO₂, 0.0703 g H₂O. — 0.1995 g Sbst.: 0.5535 g CO₂, 0.0769 g H₂O.

C₂₀H₁₂O₄. Ber. C 75.95, H 3.79.

Gef. » 75.07, 74.94, 75.66, » 3.96, 3.94, 4.24¹⁾.

0.3782 g Sbst. gaben in 15.36 g Benzol 0.19° Siedepunkterhöhung.

C₂₀H₁₂O₄. Ber. Mol.-Gew. 316. Gef. Mol.-Gew. 349.

¹⁾ Mit Bleichromat verbrannt.

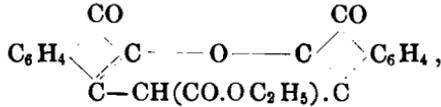
Diindonessigsäures Natrium, $(C_9H_5O)_2CH.CO_2Na$.

Orangefarbiger Niederschlag, äusserst schwer löslich in Wasser und Alkohol.

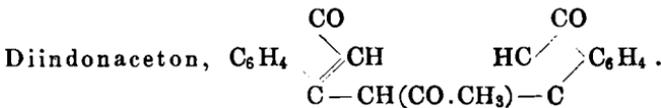
0.2520 g Sbst.: 0.0537 g Na_2SO_4 .

$C_{20}H_{11}O_4Na$. Ber. Na 6.80. Gef. Na 6.90.

Die Diindonessigsäure scheint mir mit einer Verbindung identisch zu sein, welche Hr. Dr. Wiedermann¹⁾ im hiesigen Laboratorium bei seinen sehr sorgfältigen Untersuchungen über die farbigen Derivate des Dichlorindons, als Endproduct der Einwirkung von Dichlor- oder Dibrom-Indon auf Natriummalonsäureester erhalten hat. Er giebt seiner Verbindung zwar die Formel eines Oxydiindonessigesters,



die mit seinen Analysen und der von ihm benutzten Bildungsweise sich besser als meine Formel vereinbaren lässt; doch bin ich nach einem directen Vergleich, den mir das liebenswürdige Entgegenkommen des Hrn. Dr. Wiedermann gestattete, der Ansicht, dass beide Verbindungen identisch sind, und dass sich die ziemlich geringfügigen Analysenunterschiede durch die ungemaine Schwerverbrennlichkeit des Körpers erklären lassen. Seine Bildung aus Dichlor- bzw. Dibrom-Indon, die nach den Angaben von Wiedermann nur eine minimale ist, gegenüber den sonst so guten Ausbeuten bei den meisten Umsetzungen der halogenirten Indone, kann dahin gedeutet werden, dass die Verbindung bei der Reaction der Dihalogenindone vielleicht durch eine mit Reduction verknüpfte Nebenwirkung entsteht. Es würde sich dadurch auch erklären, warum die Verbindung im Gegensatz zu den mangelhaften Ausbeuten aus den dihalogenirten Indonen, aus dem Monobromindon mit quantitativer Ausbeute erhalten wird. Die Verbindung ist übrigens dieselbe, die Roser und Haselhoff²⁾ aus dem Dichlorindon mit Natriummalonsäureester erhielten und für die sie die Formel $C_{25}H_{14}O_5$ aufgestellt haben.



Bei der Condensation von Monobromindon mit Natriumacetessigester entsteht gleichfalls eine prachtvoll rothe Lösung. Wenige Minuten darauf scheidet diese eine Menge kleiner, gelber Nadelchen aus, die, aus Alkohol umkrystallisirt, kleine, mattgelbe Nadelchen bilden,

¹⁾ Wiedermann, Dissertation. Berlin 1900.

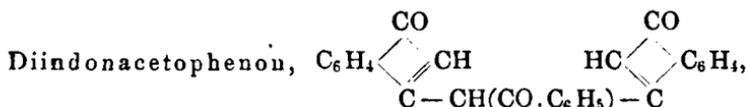
²⁾ Roser und Haseloff, Ann. d. Chem. 247, 151.

welche in Benzol, Eisessig und Alkohol leicht löslich sind. Schmp. 212°. Die Verbindung ist unlöslich in Alkali und bildet damit keine Salze mehr.

0.1804 g Sbst.: 0.5285 g CO₂, 0.0758 g H₂O.

C₂₁H₁₄O₃. Ber. C 80.25, H 4.46.

Gef. » 79.89, » 4.67.

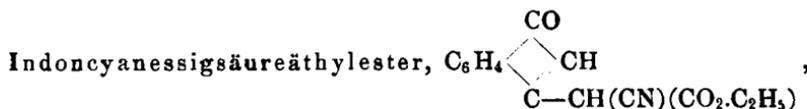


entsteht, ganz analog dem Diindonaceton, bei der Condensation von Monobromindon mit Natriumbenzoylessigester. Kleine, glänzende, eigelbe Nadelchen aus Alkohol vom Schmp. 246°.

0.1778 g Sbst.: 0.5335 g CO₂, 0.0689 g H₂O.

C₂₆H₁₆O₃. Ber. C 82.98, H 4.25.

Gef. » 82.35, » 4.35.

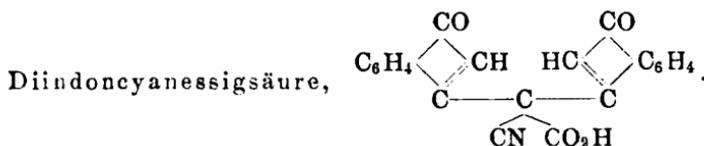


entsteht beim Zusatz von 0.2 g Natrium in 6 ccm Alkohol zu einer stark gekühlten alkoholischen Lösung von 1 g Monobromindon und 0.6 g Cyanessigsäureester. Die rothe, kalte Lösung wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und in mit verdünnter Schwefelsäure angesäuertes Wasser gegossen. Dabei fällt ein hellbrauner Niederschlag zu Boden; krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, hellbraunen Nadelchen vom Schmp. 124°. Sehr leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in Aether, sehr schwer in Ligroin. Giebt mit Natriumalkoholat eine prachtvoll rothe Lösung.

0.1989 g Sbst.: 0.5084 g CO₂, 0.0358 g H₂O. — 0.2183 g Sbst.: 12.1 ccm N (26°, 761.7 mm).

C₁₄H₁₁NO₃. Ber. C 69.71, H 4.56, N 5.81.

Gef. » 69.71, » 4.79, » 6.20.



Beim Zusatz von Natriumalkoholat zu einer warmen Lösung von Monobromindon und Cyanessigsäureester in Alkohol entsteht das Natriumsalz der Diindoncyanessigsäure, aus welcher durch

Zerlegen mit Eisessig die Säure selbst erhalten wird. Kleine, glänzende, tiefgelbe Nadelchen aus Alkohol, die bei 285° unter Zersetzung schmelzen.

0.1649 g Sbst.: 0.4498 g CO₂, 0.05422 g H₂O. — 0.1824 g Sbst.: 6.9 ccm N (23.0°, 753.4 mm).

C₂₁H₁₁NO₄. Ber. C 73.90, H 3.21, N 4.10.

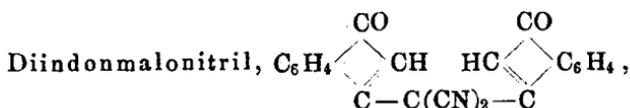
Gef. » 74.33, » 3.65, » 4.25.

Diindoncyanessigsäures Natrium.

Orangerother Niederschlag, durch Fällen der alkoholischen Lösung der Diindoncyanessigsäure mittels Natriumalkoholat. Schwer löslich in Wasser.

0.2625 g Sbst.: 0.0509 g Na₂SO₄.

C₂₁H₁₀NO₄Na. Ber. Na 6.33. Gef. Na 6.28.

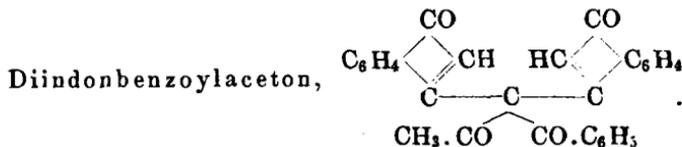


entsteht bei Zusatz von Natriumalkoholat zu einer alkoholischen Lösung von Monobromindon und Malonitril. Kleine, rothbraune Nadeln aus Eisessig, die bei 310° unter Zersetzung schmelzen.

0.1674 g Sbst.: 0.4803 g CO₂, 0.0568 g H₂O. — 0.1683 g Sbst.: 12.8 ccm N (21.5°, 756 mm).

C₂₁H₁₀O₂N₂. Ber. C 78.26, H 3.10, N 8.69.

Gef. » 78.24, » 3.77, » 8.63.



Darstellung wie vorstehend unter Benutzung von Benzoylacetonessigsäureester. Aus Alkohol kleine, gelbe Nadelchen vom Schmp. 258°.

0.1760 g Sbst.: 0.5156 g CO₂, 0.0688 g H₂O.

C₂₈H₁₈O₄. Ber. C 80.38, H 4.30.

Gef. » 79.89, » 4.34.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.