

wird. Es ist also die Dioxyverbindung zurückgebildet worden. Die Ausbeute ist aber äußerst gering.

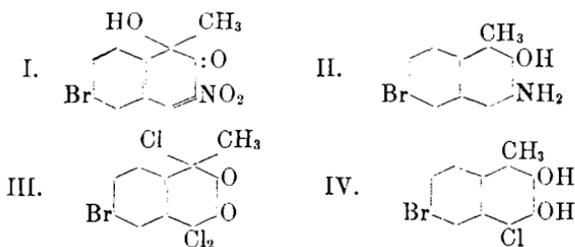
Wird die benzolische oder alkoholische Lösung des Chinons mit *o*-Phenyldiamin einige Zeit gekocht, so färbt sich die Lösung hellrot, und es scheiden sich die roten Nadeln des in der folgenden Abhandlung beschriebenen 8-Brom-6-chlor-11-methyl- β,β -naphtho-phenazins (VI) aus. Die Umsetzung verläuft glatt.

495. K. Fries und E. Hempelmann: Untersuchungen über ein 2,3-Diketoderivat des Tetrahydro-1-methyl-naphthalins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 14. August 1909.)

Die Ausgangssubstanz für die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Versuche, das 6-Brom-4-chlor-1-methyl-2,3-dioxy-naphthalin (IV)¹⁾, wurde ausgehend vom 6-Brom-3-nitro-1,2-methyl-naphthochinol²⁾ (I) auf dem im Folgenden beschriebenen Wege dargestellt. Durch Reduktion läßt sich das Chinol direkt in 6-Brom-3,2-amido-oxy-1-methylnaphthalin (II) verwandeln, das durch erschöpfende Chlorierung in 6-Brom-1,4,4-trichlor-1-methyl-2,3-diketo-tetrahydronaphthalin (III) übergeführt wird. Durch Reduktion erhält man hieraus die Dioxyverbindung (IV):



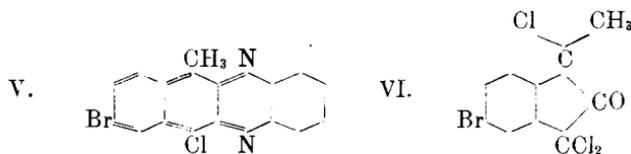
Da die 3-Stellung der Nitrogruppe in dem Nitrochinol (I) nur aus Analogiegründen angenommen worden war, so mußte für die *o*-Stellung der Oxygruppen noch ein sicherer Beweis erbracht werden. Das ist einwandfrei gelungen.

¹⁾ Unter Berücksichtigung der Schwierigkeiten, die mit der Darstellung des 2,3-Dioxy-naphthalins verknüpft sind, ist das hier beschriebene Derivat, trotz des weiten Weges, der zu seiner Gewinnung führt, ein willkommenes Versuchsmaterial.

²⁾ Fries und Hübner, diese Berichte **39**, 440 [1906].

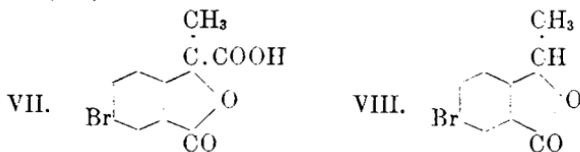
In dem Ketochlorid III liegt ein *o*-Diketon vor, das dem aus dem 2.3-Dioxynaphthalin erhaltlichen Tetrachlor-diketo-tetrahydronaphthalin¹⁾ vollkommen gleicht. Wie dieses tritt es mit *o*-Phenyldiamin in Reaktion, wobei unter Abspaltung von Chlor, das einen Teil des Diamins zu Diamidophenazin oxydiert, ein Naphtho-phenazin (V) entsteht.

Auch bei der Spaltung, die es mit Chlorkalk erleidet, verhält sich das Diketon III der von Zincke und Fries beschriebenen 2.3-Diketoverbindung analog. Man erhält als erstes faßbares Produkt das 5-Brom-1.3.5-trichlor-1-methyl-2-keto-hydrinden (VI).

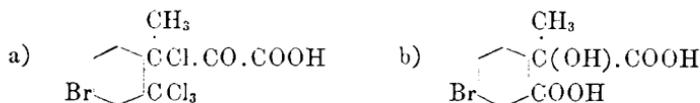


Wegen der Deutung dieser Reaktion sei auf die bereits zitierte Untersuchung von Zincke und dem einen von uns hingewiesen.

Je nach den Bedingungen, unter denen die Einwirkung des Chlorkalks erfolgt, entsteht in größerer oder geringerer Menge, neben dem Hydrindenderivat, eine chlorfreie Säure $C_{10}H_7O_4Br$. Beim Erhitzen spaltet sie Kohlendioxyd ab, und es hinterbleibt die Verbindung $C_9H_7O_2Br$, die im Verhalten durchaus dem Phthalid gleicht. In ihr liegt ohne Zweifel das 4-Brom-1-methyl-phthalid (VIII)²⁾ vor und demgemäß in der Säure die 4-Brom-1-methyl-phthalid-carbonsäure (VII).



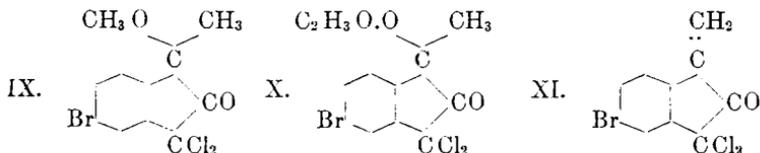
Die Entstehung der Bromphthalidcarbonsäure aus dem Diketo-chlorid III erklärt sich leicht. Unter Aufnahme von unterchloriger Säure wird das Ketochlorid zur Säure a) gespalten, die unter dem Einfluß des alkalischen Oxydationsmittels eine Umwandlung zur Verbindung b) erfährt, die dann beim Ansäuern das Lacton VII gibt.



¹⁾ Zincke und Fries, Ann. d. Chem. **334**, 351 [1904].

²⁾ Bezifferung nach M. M. Richter.

In dem Trichlorhydrindonderivat VI ist ein Chloratom durch besondere Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet. Das Halogen wird z. B. bei der Einwirkung von Natriummethylat bereits in der Kälte augenblicklich durch Methoxyl ersetzt. Es entsteht die sehr wenig beständige Verbindung IX, die unter dem Einfluß von Essigsäure zum Teil in die Acetylverbindung X, andernteils in die Methylenverbindung XI übergeht. Diese ist den *o*-Methylchinonen vergleichbar und wie diese gelb gefärbt.



Experimentelles.

3.2-Amido-oxy-6-brom-1-methyl-naphthalin (II).

Die Verbindung ist bereits von Fries und Hübner aus dem Nitrochinol I durch Reduktion mit Zink und Salzsäure dargestellt worden. Zur Verarbeitung größerer Substanzmengen ist die Methode ungeeignet. Man verfährt dann besser in der folgenden Weise:

30 g 6-Brom-3-nitro-1,2-methyl-naphthochinon werden in ca. 600 ccm Eisessig durch Erwärmen in Lösung gebracht. Die noch warme Flüssigkeit läßt man in dünnem Strahl zu 300 ccm einer mit Eiswasser gekühlten 33-proz. Zinnchlorürlösung fließen, die man durch Auflösen von Zinnchlorür in Chlorwasserstoff-Eisessig bereitet. Das Reaktionsgemisch wird dabei durch ein Rührwerk flott bewegt. Nach Beendigung der Einwirkung versetzt man noch mit etwas wäßriger konzentrierter Salzsäure und läßt dann über Nacht stehen. Das ausgeschiedene Zinndoppelsalz des Amidomethylnaphthols (35—40 g) kann ohne weitere Reinigung zur Chlorierung benutzt werden.

Will man die Verbindung zinnfrei haben, so erwärmt man 10 g des Rohprodukts mit einigen Zinkstücken in einem Liter Wasser $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf dem Wasserbade. Der größte Teil des Zinns fällt hierbei aus. Zur Entfernung des letzten Restes wird Schwefelwasserstoff in das heiße Filtrat geleitet und vom Zinnsulfid nochmals abfiltriert. Auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure fällt jetzt das Salz der Amidoxyverbindung in rein weißen Nadeln aus.

6-Brom-1.4.4-trichlor-1-methyl-2.3-diketo-tetrahydro-naphthalin (III).

Die Chlorierung des Amido-oxy-methyl-naphthalins gelingt am besten, wenn man mit nicht zu großen Substanzmengen arbeitet.

6 g des nach der obigen Vorschrift erhaltenen Zinndoppelsalzes werden fein verrieben in einem Gemisch aus 60 ccm Eisessig und 6 ccm konzentrierter Salzsäure der Einwirkung eines lebhaften Chlorstroms unterworfen. Unter Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit gelb, und vorübergehend erhält man eine klare Lösung, aus der sich aber bald Pinksalz ausscheidet. Ist nach mehrstündigem Stehen die Lösung noch mit Chlor gesättigt, dann dunstet man den Eisessig möglichst schnell ab. Die zurückbleibende weiße Krystallmasse wird zur Entfernung des Pinksalzes mit verdünnter Salzsäure gut verrieben und dann abgesaugt. Zur Reinigung löst man das Ketochlorid in kaltem Eisessig und setzt dann nach und nach verdünnte Salzsäure zu, bis keine Ausscheidung mehr erfolgt. Man erhält so feine, weiße Nadeln, die unter Zersetzung zwischen 132—138° schmelzen. Aus Benzin oder Petroläther krystallisiert das Diketon in warzenförmigen Krystallen. Wie das Tetrachlor-diketochlorid aus 2.3-Dioxynaphthalin, hält es 1 Mol. Wasser fest gebunden, es verliert dieses nur unter gleichzeitiger Zersetzung. Die Analysensubstanz wurde bei 50° im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1757 g Sbst.: 0.2281 g CO₂, 0.0370 g H₂O. — 0.1936 g Sbst.: 0.3229 g AgBr. 3 AgCl.

C₁₁H₆O₂Cl₂Br.H₂O. Ber. C 35.26, H 2.15, Cl 28.41, Br 21.36.

Gef. » 35.45, » 2.36, » 28.71, » 21.58.

Das Ketochlorid ist in Alkohol und Äther sehr leicht löslich, etwas schwerer in Eisessig und Benzol. In Benzin und Petroläther löst es sich in der Wärme. Natroulauge bringt die Verbindung mit brauner Farbe in Lösung. Soda wirkt ähnlich, aber viel langsamer. Charakteristische Spaltprodukte ließen sich hierbei nicht nachweisen.

6-Brom-4-chlor-1-methyl-2.3-dioxy-naphthalin (IV).

Das Diketochlorid III wird in kaltem Eisessig aufgenommen und mit einer Eisessig-Zinnchlorür-Lösung reduziert, zuerst kalt, schließlich noch kurze Zeit auf dem Wasserbade.

Das Dioxynaphthalin scheidet sich größtenteils in kleinen Nadeln aus; den Rest fällt man mit Wasser. Man reinigt durch Umkrystallisieren aus Benzol. Haarfeile, seideglänzende Nadeln, die bei 184° schmelzen.

0.2026 g Sbst.: 0.3404 g CO₂, 0.0515 g H₂O. — 0.1804 g Sbst.: 0.2056 g AgBr. AgCl.

C₁₁H₈O₂BrCl. Ber. C 45.92, H 2.79, Br 27.81, Cl 12.33.

Gef. » 45.82, » 2.84, » 27.51, » 12.20.

Die Dioxyverbindung ist in Äther und in Alkohol leicht löslich, weniger leicht in Benzol und Eisessig, schwer in Benzin und Petrol-

äther. Durch Eisenchlorid wird die alkoholische oder die essigsäure Lösung tief blau gefärbt. Empfindliche Reaktion.

Die Diacetylverbindung, mit Anhydrid und Schwefelsäure dargestellt, bildet, aus Eisessig umkrystallisiert, dicke Tafeln, die bei 184° schmelzen.

6-Chlor-8-brom-11-methyl- β,β -naphthophenazin (V)¹⁾.

Ein Teil des oben beschriebenen Diketochlorids und die gleiche Menge *o*-Phenylendiamin werden, in je 10 Teilen absolutem Alkohol gelöst, zusammengegeben. Man erwärmt schwach, bis deutliche Reaktion eintritt, nimmt dann aus der Flamme und läßt erkalten. Die sich ausscheidenden Krystalle saugt man ab, wäscht mehrmals mit Alkohol nach und krystallisiert danu aus Chloroform um. Das Naphthophenazin wird so in feinen, glänzenden, carminroten Nadeln erhalten, die sich bei schnellem Erhitzen gegen 230° grau färben und bei ca. 270° verkohlen.

0.1652 g Sbst.: 0.3600 g CO₂, 0.0454 g H₂O²⁾. — 0.1795 g Sbst.: 0.1661 g AgBr. Ag Cl. — 0.1001 g Sbst.: 7 ccm N (13°, 745 mm).

C₁₇H₁₀N₂BrCl. Ber. C 57.05, H 2.82, N 7.85, Br 22.36, Cl 9.92.

Gef. » 59.43, » 3.07, » 8.22, » 22.35, » 9.90.

In Alkohol, Äther, Benzin und in Eisessig ist das Phenazin schwer löslich. In Benzol löst es sich etwas leichter und noch besser in Chloroform. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit roter Farbe aufgenommen. Aus dieser Lösung fällt Wasser ein grünes Salz, aus dem mit Natronlauge wieder die rote Verbindung erhalten wird.

Einwirkung von Chlorkalk auf das Brom-trichlor-methyl-diketo-tetrahydro-naphthalin (III).

5-Brom-3.3.1-trichlor-1-methyl-2-keto-hydrinden (VI).

2 g Diketochlorid wurden mit 50 ccm einer frisch bereiteten Chlorkalklösung (8-prozentig) fein verrieben. Das Gemisch erwärmt sich dabei auf 40—50°, das Ketochlorid geht in Lösung, und kohlen-saures Calcium und das Hydrindenderivat scheiden sich aus. Nach ungefähr 1½ Stunden filtriert man ab, befreit den Rückstand mit verdünnter Salzsäure vom Calciumcarbonat und krystallisiert ihn nach dem Trocknen aus Petroläther um. Große, gut ausgebildete, dicke Tafeln, deren Schmelzpunkt bei 75° liegt.

¹⁾ Vergl. die Anm. 2 auf S. 3382.

²⁾ Während mehrere Analysen für Halogen, Stickstoff und Wasserstoff stets stimmende Zahlen gaben, wurden für Kohlenstoff immer zu hohe Werte gefunden, die aber auch unter einander nicht übereinstimmten.

0.1768 g Sbst.: 0.2374 g CO₂, 0.0303 g H₂O. — 0.1476 g Sbst.: 0.2780 g AgBr, 3 AgCl.

C₁₀H₆OCl₃Br. Ber. C 36.55, H 1.84, Br 24.35, Cl 32.39.

Gef. » 36.62, » 1.92, » 24.37, » 32.42.

Das Hydrindon löst sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht auf, nur in Petroläther ist es etwas schwerer löslich. Von Natronlauge wird es rasch verändert, langsamer von Soda. Bei längerer Behandlung mit sehr verdünntem Alkali geht es größtenteils in Lösung. Aus dieser wird durch Salzsäure ein weißer, körniger Niederschlag gefällt, der sich nun aber in verdünntem Alkali nicht wieder löst. Er ist vollkommen chlorfrei, eine charakteristische Verbindung hat sich daraus aber nicht erhalten lassen.

4-Brom-1-methyl-phthalid-1-carbonsäure (VII).

Die Säure befindet sich in der von dem Hydrindonderivat abfiltrierten Chlorkalklösung. Sie wird in größerer Menge erhalten, wenn man verdünntere Chlorkalklösung anwendet. Die Reaktion dauert dann entsprechend länger. Nebenher entsteht noch eine schwache Säure, die sich vor dem Ansäuern aus der alkalischen Lösung ausäthern läßt. Sie ist nur als Öl erhalten worden; mit starker Chlorkalklösung gibt sie 4-Brom-phthalsäure.

Die von der öligen Substanz befreite Chlorkalklösung wird mit genügend Salzsäure angesäuert und dann wiederum mehrmals ausgeäthert. Beim Verdunsten der mit geschmolzenem Glaubersalz getrockneten Ätherlösung hinterbleibt ein Öl, das nach kurzem Stehen im Exsiccator erstarrt. Zur Reinigung reibt man kalt mit wenig Benzol an, streicht auf Ton und krystallisiert darnach aus Benzol um. Es fallen krystallbenzolphaltige kleine Prismen aus, die bei raschem Erhitzen gegen 121° schmelzen. Sie verlieren das Benzol bereits bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch nur langsam. Die reine Säure schmilzt zwischen 132° und 135°.

0.1680 g Sbst.: 0.2740 g CO₂, 0.0402 g H₂O. — 0.1461 g Sbst.: 0.1000 g AgBr.

C₁₀H₇O₄Br. Ber. C 44.28, H 2.60, Br 29.50.

Gef. » 44.48, » 2.68, » 29.12.

In Alkohol, Äther und Chloroform ist die Säure leicht löslich, weniger leicht in Benzol, ziemlich schwer in Benzin und in Petroläther. Von Natronlauge und von Sodalösung wird sie ohne Veränderung aufgenommen. Beim Erhitzen über 180° verliert sie Kohlendioxyd.

4-Brom-1-methyl-phthalid (VIII).

Die Brom-methyl-phthalid-carbonsäure wird solange auf ca. 200° erhitzt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht. Beim Er-

kalten erstarrt das ölige Reaktionsprodukt krystallinisch. Unveränderte Säure wird durch Ausziehen mit Sodalösung entfernt und das trockne Phthalid aus einem Gemisch von gleichen Teilen Benzin und Petroläther umkrystallisiert. Man erhält es in prachtvollen, langen Prismen, die quer zur Längsrichtung leicht spaltbar sind. Es schmilzt bei 62° .

0.1484 g Sbst.: 0.2500 g CO_2 , 0.0387 g H_2O . — 0.1204 g Sbst.: 0.0990 g AgBr.

$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$. Ber. C 47.58, H 3.11, Br 35.22.

Gef. » 47.78, » 2.92, » 34.99.

Das Bromphthalid löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht, in Benzin ist es etwas schwerer löslich, noch schwerer in Petroläther. In wäßriger Sodalösung ist es unlöslich, von Alkali wird es dagegen aufgenommen. Aus der alkalischen Lösung erhält man bei vorsichtigem Ansäuern eine Säure, die wir nicht weiter untersucht haben, die aber leicht in das Bromphthalid zurückverwandelt wird.

Umwandlungsprodukte des 5-Brom-1.3.3-trichlor-1-methyl-2-ketohydrindens (VI).

5-Brom-3.3-dichlor-1-methoxy-1-methyl-2-ketohydrinden (IX).

Ein Teil des Hydrindons VI wird in vier Teilen Methylalkohol gelöst und allmählich mit zwei Teilen einer 10-prozentigen Natrium-methylatlösung versetzt. Unter schwacher Erwärmung und Abscheidung von Chlornatrium tritt augenblicklich Umsetzung ein. Beim Erkalten krystallisiert das Methylat zum Teil aus. Zur Entfernung des Kochsalzes versetzt man mit Wasser, saugt ab und reinigt nun die Verbindung, indem man sie in kaltem Methylalkohol löst und durch allmählichen Zusatz von Wasser zur Krystallisation bringt. Kleine, glänzende Schuppen, die bei 108° schmelzen. Zur Analyse werden sie ca. 10 Stunden über Chlorcalcium getrocknet, bei längerem Stehen tritt Zersetzung ein.

0.1611 g Sbst.: 0.2392 g CO_2 , 0.0415 g H_2O . — 0.2340 g Sbst.: 0.3441 g AgBr, 2 AgCl.

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{BrCl}_2$. Ber. C 40.75, H 2.80, Br 24.68, Cl 21.89.

Gef. » 40.49, » 3.12, » 24.77, » 21.97.

Die Verbindung ist sehr unbeständig. Aus Methylalkohol oder aus Petroläther umkrystallisiert, backt sie nach kurzer Zeit zusammen und verharzt nach wenigen Tagen vollständig. Beim Kochen der methylalkoholischen Lösung tritt nach kurzer Zeit unter Rotfärbung Zersetzung ein. In Eisessiglösung wird das Methylat bereits bei gewöhnlicher Temperatur umgewandelt.

Es ist in Benzol, Äthylalkohol, Äther und in Eisessig leicht löslich, etwas schwerer in Methylalkohol, noch schwerer in Benzin und in Petroläther.

5-Brom-3.3-dichlor-1-methylen-2-keto-hydrinden (XI).

Läßt man eine Lösung von einem Teil des Methylats in fünf Teilen Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheiden sich nach und nach kleine, derbe Krystalle aus. Nach ungefähr zwei Tagen saugt man sie ab und krystallisiert sie aus Benzol-Benzin um. Man erhält kleine, schwach gelb gefärbte Prismen, die bei 200° schmelzen.

0.1631 g Sbst.: 0.2491 g CO₂, 0.0260 g H₂O. — 0.1867 g Sbst.: 0.3054 g AgBr, 2 AgCl.

C₁₀H₅OBrCl₂. Ber. C 41.11, H 1.73, Br 27.39, Cl 24.29.

Gef. » 41.15, » 1.78, » 27.51, » 24.43.

Die Methylenverbindung ist in Äther, Alkohol und Aceton leicht löslich, weniger leicht in Benzol; von Benzin und Petroläther wird sie schwer gelöst. Gegen verdünnte Natronlauge ist sie beständig. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie unter Zersetzung mit brauner Farbe aufgenommen.

5-Brom-3.3-dichlor-1-acetoxy-1-methyl-2-keto-hydrinden (X).

In der Eisessig-Mutterlauge der Methylenverbindung findet sich noch ein zweites Umwandlungsprodukt des Methoxykörpers, das der Analyse zufolge durch Austausch der Methoxy- gegen die Acetoxygruppe entstanden ist. Es wird durch Abdunsten des Eisessigs gewonnen und zur Reinigung aus Benzin umkrystallisiert, aus dem es in großen, dünnen Tafeln ausfällt, die zwischen 126—133° schmelzen. Durch weiteres Umkrystallisieren wird der Schmelzpunkt nicht verbessert.

0.1816 g Sbst.: 0.2718 g CO₂, 0.0418 g H₂O. — 0.1646 g Sbst.: 0.2179 g AgBr, 2 AgCl.

C₁₂H₅O₃BrCl₂. Ber. C 40.92, H 2.58, Br 22.72, Cl 20.15.

Gef. » 40.82, » 2.57, » 22.05, » 19.77.

Die Verbindung ist in Äther, Alkohol, Eisessig und in Benzol leicht löslich, schwerer in Benzin, sehr schwer in Petroläther.

Versuche, durch Abspaltung von Essigsäure die Methylenverbindung XI zu erhalten, führten nicht zum Ziel; auch gelang es nicht, umgekehrt an diese Essigsäure anzulagern.