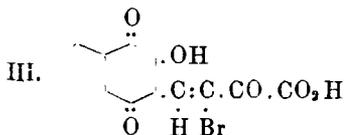
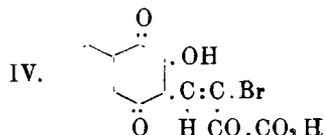


aufgelöst worden ist, aber nach seinen Umsetzungen wenigstens die beiden im Verhältnis der Äthylen-Isomerie stehenden Formen der β -Oxynaphthochinono- α -bromo-vinyl-glyoxylsäure (Formel III und IV) enthält¹⁾, die man, den *o*-Oxymzimsäuren sterisch vergleich-



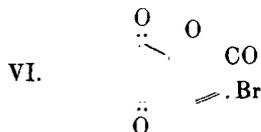
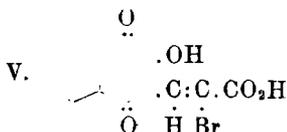
cumarinoide oder α -Form



cumaroide oder β -Form.

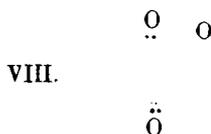
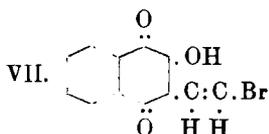
bar, als *cumarinoide* oder α -Form und *cumaroide* oder β -Form bezeichnen kann. Das geht aus folgenden Beobachtungen hervor.

1. Mit siedendem Alkohol entsteht aus dem Säuregemisch, wahrscheinlich unter Abspaltung von Kohlenoxyd, ein Brom-benzcumarinchinon (Formel VI), wobei als Zwischenprodukt die durch Aufspaltung des Lactons durch kalte, verdünnte Natronlauge leicht in bläulich-rotter Lösung erhaltliche und durch siedendes Wasser ebenso leicht wieder lactonisierbare β -Oxynaphthochinonyl- α -brom-acrylsäure (Formel V) in der *cumarinoiden* Form angenommen werden muß. Dem entspricht die Annahme, daß in dem Säurege-



misch die *cumarinoide* oder α -Form der Oxynaphthochinono- α -bromo-vinyl-glyoxylsäure enthalten ist.

2 Wird das Säuregemisch mit Wasser gekocht, so entsteht unter Abspaltung von Oxalsäure (Gegensatz zur nichtgebromten Säure), Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Bromwasserstoff *lin.*- oder β -Naphthofuranchinon (Formel VIII) — wie unten näher erörtert werden soll, höchstwahrscheinlich über das 3-[ω -Brom-vinyl]-2-oxynaphthochinon (Formel VII) mit *cis*-Stellung zwischen Brom und



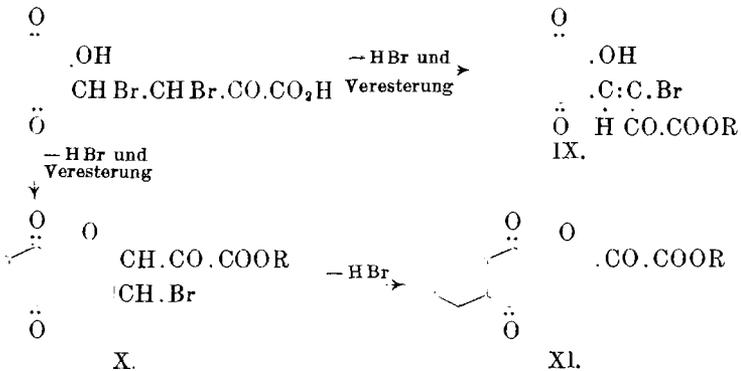
Phenol Hydroxyl. Dem entspricht die Annahme, daß in dem Säuregemisch neben der *cumarinoiden* α - auch die *cumaroide* β -Form der

¹⁾ Das entspricht u. a. auch der Tatsache, daß *inakt.* Zimtsäure-dibromid bei der Abspaltung von Bromwasserstoff ein Gemisch von α -Bromzimtsäure und α -Brom-allozimtsäure gibt.

β Oxy-naphthochinono- α -bromo-vinyl-glyoxylsäure enthalten ist, wobei allerdings vorausgesetzt ist, daß unter den geschilderten Reaktionsbedingungen keine sterischen Umlagerungen eintreten.

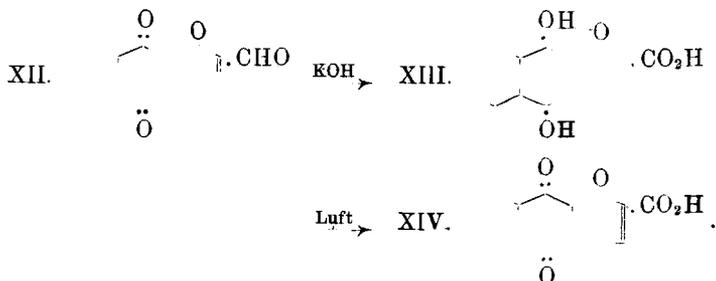
Im übrigen können für diese Annahmen folgende weitere Beobachtungen angeführt werden:

Wird das Oxynaphthochinono-vinyl-glyoxylsäure-dibromid (Formel II) mit Methyl- oder Äthylalkohol gekocht oder Oxynaphthochinono-vinyl-glyoxylsäure in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur mit Brom behandelt, so wird Bromwasserstoff in zweierlei Richtung abgespalten, und es entstehen unter gleichzeitiger Veresterung nebeneinander *cumaroider* β -Oxynaphthochinono α -bromo-vinyl-glyoxylsäure-ester (Formel IX) und *lin.* oder β -Naphthofurylchinon-glyoxylsäure-ester (Formel XI). dieser zweifellos über den (von uns nicht gefaßten) [Brom-dihydro-naphthofurylchinon]-glyoxylsäure-ester (Formel X):



und nicht über den Oxynaphthochinono-bromo-vinyl-glyoxylsäure-ester (Formel IX) als Zwischenprodukt, da er aus dem letzten weder durch siedenden Alkohol (Methylalkohol) noch durch siedenden Eisessig, auch nicht durch trocknes Erhitzen auf 100° erhalten werden kann. Trotzdem entspricht der Oxynaphthochinono-bromo-vinyl-glyoxylsäure-ester der *cumaroiden* Form. Denn die bei seiner Verseifung entstehende und ihm konfiguratив entsprechend, weil leicht wieder zu ihm veresterbare reine β -Oxynaphthochinono- α -bromo-vinyl-glyoxylsäure wird einerseits weder durch trocknes Erhitzen auf 100°, noch durch siedenden Äthylalkohol in Brom-benzocumarinchinon (Formel VI) verwandelt, andererseits dagegen durch Verkochen mit Wasser, wie nach dem oben unter 2. geschilderten Verhalten des Säuregemisches vorauszusehen, leicht in *lin.*-Naphthofuran-chinon (Formel VIII) übergeführt.

Die Konstitution des *lin.*-Naphthofurylchinon-glyoxylsäure-esters (Formel XI) ist durch seine Beziehungen zum *lin.*-Naphthofuranchinon festgelegt. Der Ester gibt beim Erhitzen mit methylalkoholischem Kali — langsam schon mit alkoholischer Lauge bei gewöhnlicher Temperatur — ein grünes Salz, das sich an der Luft zu einem roten Salze oxydiert, also die Eigenschaften eines Anthrahydrochinon-Derivates zeigt. Daneben entsteht Kaliumcarbonat. Das rote Salz entspricht, wie die Untersuchung ergab, der *lin.*-Naphthofuranchinon-carbonsäure (Formel XIV), im grünen Salze muß deren Dihydroverbindung angenommen werden. Der Naphthofurylchinon-glyoxylsäure-ester wird also offenbar zunächst durch Verseifung und Abspaltung von Kohlendioxyd in Naphthofuranchinon (Formel XII), und dieses nicht faßbare Zwischenprodukt durch gleichzeitige innere Reduktion und Oxydation in *lin.* naphthofuranhydrochinoncarbonsäures Kalium (Formel XIII) verwandelt.

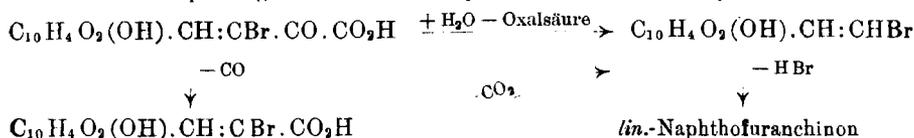


Ob es sich bei dem Übergang von XII. in XIII. um einen der von Meerwein¹⁾ in einer schönen Arbeit untersuchten Übergänge eines 1.5-Ketonaldehyds über ein lactonartiges Zwischenprodukt in eine Oxysäure handelt, bleibe dahingestellt.

Die Naphthofuranchinon-carbonsäure ist sehr beständig, wird durch siedendes Wasser nicht verändert und geht erst beim Destillieren für sich oder mit Kalk in Naphthofuranchinon über. Wegen dieser Beständigkeit und des Mißlingens unserer Versuche, den Oxynaphthochinono-bromo-vinyl glyoxylsäureester (Formel IX) in β -Naphthofurylchinon-glyoxylsäureester (Formel XI) zu verwandeln, muß angenommen werden, daß der oben erwähnte Übergang der *cumaroiden* Oxynaphthochinono-bromo-vinyl-glyoxylsäure (Formel IV) durch siedendes Wasser in Naphthofuranchinon (Formel VIII) nicht über Naphthofurylchinon-glyoxylsäure (entsprechend Formel XI) und Naphthofuranchinon-carbonsäure erfolgt. Bei dem genannten Übergang von IV in VIII entsteht, wie schon erwähnt, überdies Oxalsäure, während

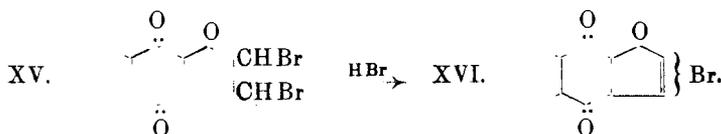
¹⁾ J. pr [2] 97, 229 1918].

Naphthofurylchinon-glyoxylsäure-ester selbst bei längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure, obwohl er dabei in Lösung gebracht und langsam zersetzt wird, keine Oxalsäure abspaltet. Auch entweichen bei der Bildung des Naphthofuranchinons Kohlenoxyd und Kohlendioxyd. Als Durchgangsprodukt entsteht daher höchstwahrscheinlich 3-[ω -Brom-vinyl]-2-oxy-naphthochinon (Formel VII), einmal unmittelbar durch hydrolytische Abspaltung von Oxalsäure, das andere Mal mittelbar über *cumaroide* β -Oxynaphthochinonyl- α -brom-acrylsäure unter Abspaltung von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd:



Es sei zur Bekräftigung dieser Auffassung daran erinnert, daß α -Ketonsäuren beim Erhitzen nicht nur in Kohlendioxyd und Aldehyd, sondern auch — bisweilen in der Hauptsache, wie z. B. Phenyl-glyoxylsäure — in Kohlenoxyd und Säure zerfallen können, und daß α, β -ungesättigte Säuren, zumal α -halogenierte, verhältnismäßig leicht Kohlendioxyd abspalten. Mesoxalsäure, mit der die Oxynaphthochinono-bromo-vinyl-glyoxylsäure in bezug auf die Stellung des Carbonyls zwischen ungesättigten Gruppen vergleichbar ist, zerfällt schon mit siedendem Wasser in Kohlenoxyd + Oxalsäure, und sowohl α -Brom-zimtsäure als auch α -Brom-allozimtsäure spalten mit Bromwasserstoffsäure bei 120° Kohlendioxyd ab und gehen in ω -Bromstyrol über.

Über die Konstitution des in prachtvollen roten Nadeln sublimierenden *lin.*-Naphthofuranchinons kann, wenn man absieht von der Möglichkeit angularer Konstitution¹⁾, nach seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften kein Zweifel bestehen. Es addiert leicht Brom unter Bildung eines Dibromids (Formel XV), das sich in ein Gemisch zweier Monobrom-naphthofuranchinone (Formel XVI) verwandeln läßt.



Die bemerkenswerteste Eigenschaft des roten *lin.*-Naphthofuranchinons ist, daß es, gegen Natriumcarbonat beständig, von verdünnter Natronlauge schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht in fast farblose,

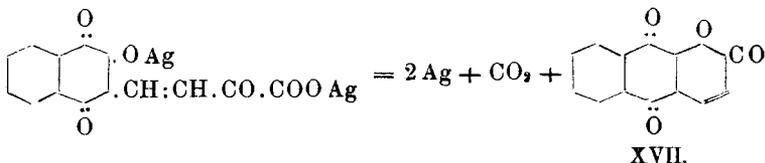
¹⁾ Vergl. Scholl und Zinke, B. 51, 1421, Fußnote 1 [1918].

nur schwach gelbstichige Lösung genommen und aus dieser durch Säuren anscheinend unverändert wieder abgeschieden wird. Seine Abkömmlinge zeigen ein entsprechendes Verhalten. Diese Eigenschaft verleiht ihm die Natur eines γ -Lactons und ist im Vereine mit der Empfindlichkeit der erhaltenen Lösungen gegen die weitere Einwirkung von Alkali (und Luft) die Ursache, warum die Bildung dieser Furankörper durch Ringschluß aus den offenen Bromderivaten durch Alkalien nicht durchführbar ist.

Die Löslichkeit des Naphthofuranchinons in Natronlauge scheint in erster Linie durch die Chinóngruppe bedingt zu sein, denn die Naphthofuranhydrochinon-carbonsäure (Formel XIII) gibt gegen überschüssiges Alkali beständige Salze. Auch andere Furankörper scheinen nur bei Anwesenheit ungesättigter Gruppen, zumal solcher, die zugleich die Löslichkeit in wäßrigen Laugen bedingen, leicht aufgespalten zu werden. Während z. B. der Furankern des Cumarons erst durch alkoholisches Kali bei etwa 180° aufgespalten wird¹⁾, gibt die der Carbopyrotritarssäure entsprechende Diphenyl-furan-dicarbonssäure mit Alkalien (Ammoniak) bei gewöhnlicher Temperatur sofort Salze der Dibenzoyl-bernsteinsäure²⁾. Vermutlich handelt es sich auch beim *lin.*-Naphthofuranchinon und seinen Abkömmlingen in der Hauptsache um die hydrolytische Aufspaltung des Furanringes unter Bildung von ω -Oxy-vinyl-Derivaten des Oxynaphthochinons.

lin.-Naphthofuranchinon besteht, wie aus Molekulargewichtsbestimmungen hervorgeht, in Alkohol und Aceton schon bei Konzentrationen von 0.7 bzw. 0.9 % in erheblichem Betrage aus assoziierten Molekeln, was auf die ungesättigte Natur des Furankernes zurückzuführen ist.

Wir haben nicht nur das *lin.*-Naphthofuranchinon als einfachstes Furan der Naphthochinon-Reihe, sondern auch das dem eingangs beschriebenen Bromkörper (Formel VI) entsprechende bromfreie Benzocumarinchinon (Formel XVII) als einfachstes Cumarin derselben Reihe dargestellt. Es entsteht beim Erhitzen des oxynaphthochinonvinyl-glyoxylsauren Silbers. Das Salz zersetzt sich mit schwacher Verpuffung unter Abgabe von Silber und Kohlendioxyd:

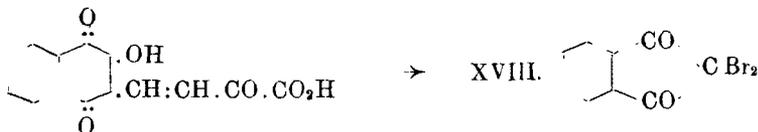


¹⁾ Störmer, A. 313, 79 [1900].

²⁾ A. v. Baeyer und W. H. Perkin, B. 17, 61 [1884].

Auch dieses ungebromte Benz-cumarinchinon wird durch Natronlauge leicht aufgespalten, unter Bildung der in carmoisinrote Lösung gehenden β Oxynaphthochinonyl-acrylsäure, $C_{10}H_4O_2(OH)$. $CH:CH.CO_2H$.

Während Oxynaphthochinono-vinyl-glyoxylsäure wasserfreies Brom addiert unter Bildung des eingangs beschriebenen Dibromides, wird sie durch siedendes Bromwasser abgebaut zu 2.2-Dibrom-1.3-diketo-hydrinden (Formel XVIII). Auf ähnlichem Wege hat Dim-



roth¹⁾ Abkömmlinge dieses Körpers aus den Anthrachinonderivaten der Insektenfarbstoffe (Carminsäure, Kermessäure, Laccainsäure) erhalten.

Versuche.

I. Einwirkung von Brom auf Oxynaphthochinono-vinyl-glyoxylsäure.

β -[2-Oxy-1.4-naphthochinono-3]-vinyl-glyoxylsäure-
 α,β -dibromid (Formel II).

Zur Darstellung des Dibromids verteilt man 1 Tl. Oxynaphthochinono-vinyl-glyoxylsäure²⁾ (aus dem umkrystallisierten Calciumsalze) in 20 Tln. wasserfreiem Äther oder Schwefelkohlenstoff und fügt bei 0° etwas mehr als die 2 Atomen entsprechende Menge Brom hinzu. Nach 24 Stunden wird bei Verwendung von Äther von einem etwa nicht in Lösung gegangenen Reste abfiltriert und das ätherische Filtrat eingedunstet, bei Verwendung von Schwefelkohlenstoff filtriert und das auf dem Filter befindliche Reaktionsprodukt mit Schwefelkohlenstoff nachgewaschen.

Das so erhaltene rohe Dibromid bildet ein teilweise krystallinisches, gelbes Pulver, sintert bei etwa 83° und schmilzt bei etwa 150° unter Aufschäumen. Da es schon bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff abspaltet, konnte es nicht gereinigt werden. Es löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, Aceton, weniger leicht in Äther, nicht oder schwer in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Ligroin und Benzol, leicht in Natriumacetat.

¹⁾ A. 399, 22, 44, 67 [1913].

²⁾ Schöll und Zinke, B. 51, 1428 [1918].

β -[2-Oxy-1.4-naphthochinono-3]- α -bromo-vinyl-glyoxylsäure (Gemisch der *cumarinoiden* oder α -Form [III] mit der *eumaroiden* oder β -Form [IV]).

Das Dibromid (Formel II) wird bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung im Vakuum über Ätzkali stehen gelassen. Auf die Zerlegung des braunen Produktes in die einzelnen Bestandteile ist wegen seiner Empfindlichkeit verzichtet worden. Die Löslichkeiten sind ähnlich denen des Dibromids. Dagegen haben wir die Monobromsäure in der *cumaroiden* Form über den Ester in reiner Form gewinnen können (s. unten). Durch Verkochen des Rohproduktes mit Wasser entsteht u. a. das unten beschriebene *lin.*-Naphthofuranchinon.

II. Cumaroider Reihe.

β -[2-Oxy-1.4-naphthochinono-3]- α -bromo-vinyl-glyoxylsäure-methylester (*cumaroide* Form IX).

Man erhitzt das rohe Oxynaphthochinono-vinyl-glyoxylsäuredibromid (Formel II) etwa eine halbe Stunde mit Methylalkohol zum Sieden, dampft bis fast zur Trockne und kocht den festen Rückstand mit Methylalkohol und Tierkohle. Aus dem heißen Filtrat scheidet sich der Ester (Schmp. 217°) auf Zusatz von Wasser in hell gelblich-grünen Prismen aus, vermischt mit dem später zu beschreibenden, aus rotgelben Spießeln bestehenden Naphthofurylchinon-glyoxylsäureester vom Schmp. 222—223° (Formel XI). Man reinigt durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol, worin der gebromte Ester bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht, der Furyl-glyoxylsäureester fast unlöslich ist, oder durch ganz verdünnte Sodalösung. Im zweiten Falle löst man in Chloroform und schüttelt mit $\frac{1}{2}$ -proz. Sodalösung, die den gebromten Naphtholester sofort mit roter Farbe in Lösung nimmt, während der Furanester in der chloroformischen Lösung bleibt. Aus der wäßrigen Schicht wird der Naphtholester durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Chloroform herausgeholt und durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigt. Er soll, weil sehr leicht verseifbar, nicht länger als 5—10 Minuten in der sodaalkalischen Lösung sein. Übrigens kann der verseifte Anteil, wie bei der Säure im Folgenden angegeben, leicht wieder verestert werden.

Statt vom fertigen Dibromid auszugehen und dieses mit Methylalkohol zu behandeln, kann man auch die Oxynaphthochinono-vinyl-glyoxylsäure gleich in methylalkoholischer Lösung bromieren. Man verteilt sie zu dem Zwecke in 10 Tln. wasserfreiem Methylalkohol und läßt unter Schütteln etwas mehr als die 1 Mol. entsprechende

Menge Brom zutropfen. Allmählich geht fast alles in Lösung, und im Verlaufe von Tagen krystallisiert daraus zuerst der Naphthofurylchinon-glyoxylsäureester, dann der Oxynaphthochinono-bromo-vinylglyoxylsäureester.

Der *cumaroide* Oxynaphthochinono-bromo-vinyl-glyoxylsäure-methylester bildet gelbe Prismen und schmilzt bei 217° unter Gasentwicklung.

4.302 mg Sbst.: 7.80 mg CO₂, 0.96 mg H₂O. — 5.585 mg Sbst.: 2.91 mg AgBr. — 4.215 mg Sbst. gaben bei der Methoxylbestimmung nach Pregl 2.70 mg AgJ.

C₁₅H₉O₆Br (364.99). Ber. C 49.32, H 2.49, Br 21.90, OCH₃ 8.50.

Gef. » 49.45, » 2.50, » 22.17, » 8.46.

Er löst sich leicht in Aceton und Chloroform, schwerer in Alkohol und Äther, nicht oder sehr schwer in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Von Natronlauge wird er leicht, von Natriumcarbonat ziemlich leicht, von Natriumacetat schwerer mit gelbstichig roter Farbe aufgenommen. Die alkalische Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen rasch rotbraun, dann orangerot. Mit Natriumhydrosulfit wird die kalte alkalische Lösung über braun und olivgrün braungelb, bei darauffolgendem Schütteln mit Luft orangerot. Die Erscheinungen sind aber ziemlich abhängig von Konzentration, Temperatur und Zeitdauer des Versuchs. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung des Esters rot.

Durch einstündiges Erhitzen mit Methylalkohol oder Eisessig oder zweistündiges Erhitzen für sich auf 100° wird der Ester nicht in Naphthofurylchinon-glyoxylsäureester verwandelt.

Über den Äthylester siehe unter Naphthofurylchinon-glyoxylsäure-äthylester.

Acetylderivat. Durch Lösen des Methylesters in wenig siedendem Essigsäure-anhydrid und Versetzen der heißen Lösung mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure. Beim Erkalten scheidet sich das Acetylderivat in hellgelben, oft zu Gruppen vereinigten Blättchen ab. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol gereinigt, bildet es glänzende hellgelbe Blättchen und schmilzt bei 188—189°. Es ist unlöslich auch in heißem Natriumcarbonat.

4.374 mg Sbst.: 8.015 mg CO₂, 1.00 mg H₂O.

C₁₇H₁₁O₇Br (407.01). Ber. C 50.12, H 2.72.

Gef. 49.97, » 2.56.

β [2-Oxy 1.4-naphthochinono-3]-α bromo-vinyl-glyoxylsäure (*cumaroide* oder β-Form IV).

Zur Verseifung ließen wir den Methylester in 10-proz. Sodalösung, der einige Tropfen verdünnte Natronlauge zugesetzt wurden, 10 Minuten bei Zimmertemperatur stehen. Mit verdünnter Salzsäure fiel die Säure in öligen Tropfen, die alsbald zu rotgelben Krystallkugeln

erstarren. Wegen ihrer Veränderlichkeit beim Erhitzen für sich und mit Lösungsmitteln wurde sie nach dem Trocknen im Vakuum ohne weiteres zur Analyse gebracht.

0.1234 g Sbst.: 0.2185 g CO₂, 0.0221 g H₂O.

C₁₄H₇O₆Br (350.98). Ber. C 47.87, H 2.01.

Gef. » 48.29, » 2.00.

Die Säure schmilzt nach vorherigem Dunkeln und Sintern bei etwa 171—172° unter lebhafter Gasentwicklung. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aceton. Durch siedendes Wasser wird sie in das unten beschriebene Naphthofuranchinon (Formel VIII), durch siedendes Xylol in eine in goldgelben Blättchen krystallisierende, nicht untersuchte Säure vom Schmp. etwa 251—252° verwandelt. Durch Erhitzen für sich auf 100° oder Kochen mit Alkohol wird die Säure vom Schmp. 171—172° nicht in das unten beschriebene Brom-benzcumarinchinon (Formel VI) verwandelt.

Rückverwandlung in den Ester. Aus der mit Chlorwasserstoff gesättigten konzentrierten Lösung der Säure in wasserfreiem Methylalkohol krystallisiert nach mehreren Stunden bei 0° der Ester in den charakteristischen hellgelben Prismen. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, schmolz er bei 216—217°, der Mischschmelzpunkt mit dem ursprünglichen Ester lag bei derselben Temperatur. Ester und Säure haben also höchstwahrscheinlich dieselbe Konfiguration.

[*lin.* oder *β*-Naphthofuryl-3.8-chinon-1]-glyoxylsäure-methylester¹⁾ (Formel XI).

Der Ester entsteht beim Kochen des Oxynaphthochinono-vinylglyoxylsäure-dibromids (Formel II) mit Methylalkohol neben dem vorhin beschriebenen *cumaroiden* Oxynaphthochinono-bromo-vinylglyoxylsäureester (Formel IX) und wird von diesem durch Methylalkohol oder besser, wie dort angegeben, durch verdünnte Sodalösung, worin er in der Kälte unlöslich, getrennt. Durch Umkrystallisieren aus Aceton gereinigt, bildet er feine, rotgelbe Nadeln und schmilzt bei 222—223°.

4.435 mg Sbst.: 10.315 mg CO₂, 1.17 mg H₂O.

C₁₅H₈O₆ (284.06). Ber. C 63.37, H 2.84.

Gef. » 63.43, » 2.95.

Der Ester löst sich leicht in Chloroform, ziemlich leicht in Aceton, schwer in Methylalkohol, sehr schwer in Äther, nicht in Schwefelkohlenstoff und Ligroin; in konzentrierter Schwefelsäure kalt rotbraun, heiß braun. In kaltem Natriumcarbonat ist er unlöslich, in 2-n. Natronlauge löst er sich leicht mit braungelber Farbe, die nach wenig Minuten schmutzigrün wird, um dann beim Schütteln mit Luft in ein beständiges schönes Gelbrot überzugehen. Beim Erwärmen macht man dieselben Beobachtungen in rascherer Aufein-

¹⁾ Bezeichnung und Bezifferung nach Störmer, A. 312, 237 [1900].

anderfolge. Die Erscheinungen bei der gemeinsamen Einwirkung von Natronlauge und Hydrosulfit wechseln mit den Bedingungen (Konzentration, Temperatur, Zeitdauer). Die braungelbe Lösung in 2-n. Natronlauge wird durch Hydrosulfit bei gewöhnlicher Temperatur grün, dann blau, durch Luft wieder grün. Die blaue Hydrosulfitküpe wird beim Erwärmen braun.

Durch siedende, verdünnte, wäßrige Salzsäure wird der Ester ohne Abspaltung von Oxalsäure langsam in Lösung gebracht und zersetzt.

[*lin.* oder β Naphthofuryl-3.8-chinon-1]-glyoxylsäure-
äthylester (Formel XI).

Entsteht wie der Methylester aus Oxynaphthochinono-vinylglyoxylsäure-dibromid durch Verkochen mit Äthylalkohol und wird wie dort vom Oxynaphthochinono-bromo-vinyl-glyoxylsäureester durch verdünnte Sodalösung getrennt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, bildet er rotgelbe Nadeln und schmilzt bei 187°.

Aus der Sodalösung gewinnt man den von uns nicht näher untersuchten *cumaroiden* β -Oxynaphthochinono- α -bromo-vinyl-glyoxylsäure-äthylester (Formel IX) und reinigt ihn durch Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure. Er bildet goldgelbe Nadeln oder Blättchen und schmilzt, wahrscheinlich unrein, bei ungefähr 158° unter heftiger Gasentwicklung.

Naphthofurylchinon-glyoxylsäure-äthylester vom Schmp. 187° und *cumaroider* Oxynaphthochinono-bromo-vinyl-glyoxylsäure-äthylester vom Schmp. 158° lassen sich wie die Methylester (s. o. beim β -Oxynaphthochinono- α -bromo-vinyl-glyoxylsäuremethylester) auch gewinnen durch Einwirkung von Brom auf Oxynaphthochinono-vinyl-glyoxylsäure in alkoholischer Aufschwemmung¹⁾.

¹⁾ Nach vorläufigen Versuchen entsteht der β -Naphthofurylchinon-glyoxylsäure-äthylester auch durch Versetzen der Lösung des wahrscheinlich *cumarinoiden* Oxynaphthochinono-vinyl-glyoxylsäure-diäthylesters vom Schmp. 85.5–87° (B. 51, 1435 [1918]) in wasserfreiem Äther mit der 1 Mol. entsprechenden Menge Brom, Eindunsten der Lösung nach einigen Stunden, Wiederauflösen des Rückstandes in Äther und Wiedereindunsten der einige Zeit gekochten Lösung. Der Rückstand (rötlichgelbe Nadeln) wurde nach Durchrühren mit wenig Äther und Entfernen der Mutterlauge auf Ton gestrichen. Schmp. 180–182°. Das Produkt gab die charakteristische Hydrosulfitküpe des Naphthofurylchinon-glyoxylsäure-äthylesters vom Schmp. 187°.

Im Gegensatz zu dem Diäthylester vom Schmp. 85.5–87° wird der wahrscheinlich stereomere (*cumaroide*) Diäthylester vom Schmp. 188° (B. 51, 1435 [1918]) von Brom, selbst in siedendem Schwefelkohlenstoff, nicht angegriffen. Die Ursache ist vielleicht in der Inaktivierung der Äthylenbindung durch Betätigung von Nebenvalenzen (innere Komplexring-Bildung) zu suchen.

Die Untersuchung des Naphthofurylchinon-glyoxylsäure-äthylesters vom Schmp. 187° hat Folgendes ergeben.

4.618 mg Sbst.: 10.895 mg CO₂, 1.51 mg H₂O. — 4.490 mg Sbst.: 10.625 mg CO₂, 1.46 mg H₂O. — 4.086 mg Sbst. gaben bei der Äthoxybestimmung nach Pregl 3.06 mg AgJ.

C₁₆H₁₀O₆ (298.08). Ber. C 64.41, H 3.38, OC₂H₅ 15.11.
Gef. » 64.34, 64.54, » 3.66, 3.64, » 14.37.

Mikro-Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Eisessig nach Pregl¹⁾:

10.93 mg Sbst., 1.595 g Eisessig²⁾: $d = 0.072^{\circ}$.

C₁₆H₁₀O₆. Ber. M 298. Gef. M 286.

Die Löslichkeiten und sonstigen Eigenschaften sind wie beim Methylester.

Durch dreistündiges Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure auf 200° wird der Ester zu Phthalsäure abgebaut. Mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung gibt er ein aus Äther oder Aceton in braunen Nadeln krystallisierendes Hydrazon vom Schmp. etwa 208—210°.

lin. oder β -[Naphthofuran-3.8-chinon]-1-carbonsäure
(Formel XIV).

Beim Erhitzen einer Lösung von Naphthofurylchinon-glyoxylsäuremethyl- oder -äthylester in 5-prozentigem methylalkoholischem Kaliumscheidet sich alsbald ein grünes Salz aus, das sich in reinem Zustande langsam, wenn noch von alkalischer Lauge benetzt, rasch an der Luft zu einem roten Salze oxydiert, also die Eigenschaften eines Anthrahydrochinon-Derivates zeigt. Das rote Salz entspricht dem naphthofuranchinon-carbonsauren Kalium (Formel XIV), das grüne Salz dessen Dihydroderivate (Formel XIII). Daneben entsteht Kaliumcarbonat. Die Reaktion vollzieht sich langsam auch mit methylalkoholischer Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur. Nach einstündigem Erhitzen, Erkalten und Filtrieren wurde das grüne Salz mit Alkohol und Äther gewaschen, mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure in wenig heißem Eisessig oxydiert und die aus dem Eisessig sich langsam ausscheidende Naphthofuranchinon-carbonsäure durch Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure gereinigt. Sie ist leuchtend rot und schmilzt bei 298°. Ausbeute gering.

4.440 mg Sbst.: 10.46 mg CO₂, 1.08 mg H₂O.

C₁₃H₆O₅ (242.05). Ber. C 64.45, H 2.50.

Gef. » 64.25, » 2.72.

Die Säure löst sich ziemlich leicht in Eisessig, schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther und Benzol. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rot und wird beim Erhitzen braunrot.

¹⁾ F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse 1917], S. 167, 183.

²⁾ K = 30.0.

Mit 2-n. Natronlauge gibt die Säure bei gewöhnlicher Temperatur sofort farblose Nadeln eines in kaltem Wasser schwer mit gelber Farbe löslichen Salzes, das für die Untersuchung der Einwirkung von Lauge auf diese Klasse von Verbindungen besonders geeignet sein dürfte. Beim Erwärmen wird die alkalische Lösung unter weiterer Zersetzung braun. Durch vorsichtigen Zusatz von Hydrosulfit wird die gelbe alkalische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur über lebhaft blau lebhaft gelb, Schütteln mit Luft führt die umgekehrte Farbenfolge herbei.

Durch Kochen mit Wasser wird die Säure nicht verändert. Es spaltet sich kein Kohlendioxyd ab und entsteht kein Naphthofuranchinon, dagegen beim Destillieren für sich (muß mehrmals wiederholt werden) oder besser mit gebranntem Kalk.

lin. oder β -Naphthofuran-3,8-chinon oder 3,4-Phthalylfuran (Formel VIII).

Dieser Grundkörper ist auf drei verschiedenen Wegen von uns erhalten worden:

1. Durch Verkochen der rohen Oxynaphthochinono-bromo-vinyl-glyoxylsäure (Gemisch von III und IV) mit Wasser.
2. Durch Verkochen der reinen *cumaroiden* β -Oxynaphthochinono- α -bromo-vinyl-glyoxylsäure (Formel IV) mit Wasser.
3. Durch Destillieren der *lin.* Naphthofuranchinon-carbonsäure (Formel XIV) für sich oder besser mit gebranntem Kalk.

Im Folgenden seien nur die nach 1. und 2. gemachten Beobachtungen mitgeteilt.

Nach 1. wurde die durch Bromieren in Schwefelkohlenstoff über das Dibromid dargestellte rohe Oxynaphthochinono-bromo-vinyl-glyoxylsäure mit wenig Wasser gekocht¹⁾, wobei sich Oxalsäure und Bromwasserstoff, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd²⁾ abspalten, und die heiße Flüssigkeit rasch filtriert. Aus dem erkaltenden Filtrate scheidet sich das Naphthofuranchinon in roten Nadeln ab, eine weitere kleine

¹⁾ In B. 51, 1428 und 1433 [1918] haben wir erwähnt, daß die rohe Oxynaphthochinono vinyl-glyoxylsäure in kaltem Wasser 2, in siedendem Wasser 3 Äquivalente Natronlauge bis zum Eintritt der neutralen Reaktion verbrauche. Wie wir jetzt festgestellt haben, verbraucht die aus dem umkrystallisierten Calciumsalze abgeschiedene Säure mit Fluorescein als Indicator, das in der dunklen alkalischen Lösung den Umschlag deutlich erkennen läßt, in der Hitze nicht mehr $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge als in der Kälte, nämlich 2 Äquivalente, was damit übereinstimmt, daß in der Hitze keine Oxalsäure (a. a. O., S. 1432), sondern Kohlendioxyd (a. a. O., S. 1428) und, wie nachträglich festgestellt wurde, eine kleine Menge Kohlenoxyd abgespalten wird.

²⁾ Das Kohlenoxyd wurde mit Palladiumchlorür-Natriumacetat nach O. Brunck (Z. Ang. 25, 2480 [1912]) nachgewiesen.

Menge läßt sich durch Auskochen des Filtrerrückstandes, der u. a. wahrscheinlich das unten beschriebene, in heißem Wasser so gut wie unlösliche Brom-benzcumarinchinon (Formel VI) enthält, mit wenig Wasser gewinnen. Man saugt sofort von den roten Krystallen ab, da in der Folge auch harzige Verunreinigungen ausfallen, und reinigt am besten durch Sublimieren im Kohlendioxidstrom. Die bei etwa 230° in langen roten Spießeln sublimierende Verbindung schmilzt, durch Umkrystallisieren aus Alkohol und nochmaliges Sublimieren analysenrein gemacht, bei 210°.

Nach 2. verläuft die Reaktion recht glatt und unter Bildung eines fast reinen Produktes.

4.314 mg Sbst.: 11.47 mg CO₂, 1.29 mg H₂O. — 4.280 mg Sbst.: 11.435 mg CO₂, 1.24 mg H₂O.

C₁₂H₆O₃ (198.05). Ber. C 72.71, H 3.05.

Gef. » 72.51, 72.87, » 3.35, 3.24.

Mikro-Molekulargewichtsbestimmungen nach Pregl¹⁾:

7.955 mg Sbst., 1.175 g Äthylalkohol²⁾: $\Delta_1 = 0.036^\circ$; $M_1 = 216$.

12.254 » » 1.175 » » $\Delta_2 = 0.052^\circ$; $M_2 = 231$.

10.84 mg Sbst., 1.20 g Aceton³⁾: $\Delta_3 = 0.060^\circ$; $M_3 = 251$.

15.98 » » 1.20 » » $\Delta_4 = 0.078^\circ$; $M_4 = 285$.

Aus M_1 und M_2 durch graphische Extrapolation für unendl. Verdünnung: 190.

» M_3 » M_4 » » » » » » 179.

C₁₂H₆O₃. Ber. M = 198.05.

Die Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, daß *lin.* Naphthofuranchinon in Alkohol und namentlich Aceton schon bei Konzentrationen unter 0.7 bzw. 0.9% in erheblichem Maße assoziierte Molekeln bildet.

lin. Naphthofuranchinon löst sich leicht in Chloroform, Aceton, Eisessig, schwerer in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, fast gar nicht in Ligroin. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem mit roter Farbe und scheidet sich daraus bei langsamem Erkalten krystallinisch, bei raschem Erkalten in amorphen Flocken aus. Konzentrierte Schwefelsäure gibt bei gewöhnlicher Temperatur eine schmutzigbraune Lösung, die mit Wasser erst violettrot, dann gelbrot wird und die Verbindung wieder ausscheidet. In der Hitze wird die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure rotbraun.

Durch etwa einstündiges Kochen mit Wasser wird die Verbindung nicht verändert, durch siedende verdünnte Schwefelsäure dagegen im Laufe einer Stunde unter Bildung blauer Flocken in fast farbloser (schwachgelblicher) Lösung zersetzt.

¹⁾ F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse [1917], S. 167 und 183. Die Bestimmung in Aceton wurde von Hrn. Prof. Pregl selbst, dem wir dafür auch an dieser Stelle unsern Dank aussprechen, die Bestimmung in Alkohol von Hrn. Dr. H. Lieb ausgeführt.

²⁾ K = 11.5.

³⁾ K = 16.7.

Die amorphe, aus Eisessig durch Wasser gefällte oder aus der heißen wäßrigen Lösung durch rasches Abkühlen ausgeschiedene Verbindung ist unlöslich in Natriumcarbonat, leicht löslich dagegen in kalter, nicht zu verdünnter Natronlauge zu einer fast farblosen, schwach gelbstichigen Lösung, aus der sie mit Salzsäure anscheinend unverändert wieder gefällt wird. Sie zeigt somit die Eigenschaften eines γ -Lactons. Beim Erwärmen wird die alkalische Lösung unter weitergehender Zersetzung braun (Aldehydreaktion¹⁾ und gibt dann mit Salzsäure keine Fällung mehr. Die krystallinische Verbindung ist in wäßriger Lauge in der Kälte unlöslich, in der Hitze leicht löslich unter Bildung der erwähnten braunen Lösung —, leicht auch schon in kalter alkoholischer Lauge fast farblos mit schwachgelblichem Stich. Auch diese Lösung wird (bei gewöhnlicher Temperatur langsam) in der Hitze sofort braun.

Die kalt bereitete Lösung der Verbindung in Natronlauge gibt mit Hydrosulfit über blau eine gelbe Küpe. Diese wird mit Luft geschüttelt über grün wieder blau und scheidet einen blauen Niederschlag ab, der bei weiterem Schütteln mit Luft verschwindet, unter Rückbildung der ursprünglichen schwach gelblichen Lösung.

Bei halb- bis einstündigem Kochen des *lin.* Naphthofuranchinons mit Essigsäure-anhydrid und wasserfreiem Natriumacetat entsteht ein blauer Niederschlag¹⁾. Die Lösung des Naphthofuranchinons in konzentrierter Schwefelsäure gibt mit Isatin oder Phenanthrenchinon keine Farbenreaktion, auch zeigt die Verbindung keine Fichtenspanreaktion.

Naphthofuranchinon steht in naher Beziehung zum Anhydro-oxylapachol (\ast Isopropyl-furan- α naphthochinon \ast)²⁾ und in entfernter Beziehung zum Brasanchinon³⁾.

Monophenylhydrazon des Naphthofuranchinons.

Entsteht leicht aus Naphthofuranchinon und Phenylhydrazin in mäßig konzentrierter Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur und krystallisiert bei genügender Verdünnung mit Wasser in kleinen, purpurroten Nadeln. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol gereinigt, schmilzt es bei 158—159°. Es löst sich leicht in fast allen gebräuchlichen organischen Mitteln.

3.645 mg Subst.: 0.328 ccm Stickstoff (20°, 722 mm).

$C_{18}H_{17}O_2N_2$ (288.12). Ber. N 9.73. Gef. N 9.96.

lin. oder β -Naphthofuran-3.8-chinon-1.2-dibromid
(Formel XV).

Eine erkaltete Lösung von *lin.* Naphthofuranchinon in Schwefelkohlenstoff wird mit Brom im Überschuß versetzt und nach einer

¹⁾ Vielleicht Reduktion, vergl. Scholl, B. 36, 3422, Fußnote 2 [1903]; Scholl, Berblinger, B. 40, 399 [1907].

²⁾ Hooker, Soc. 69, 1372 [1896].

³⁾ v. Kostanecki und Lampe, B. 41, 2374 [1908].

Stunde eingedunstet. Das Dibromid bleibt in rotgelben Krystallen zurück. Es gibt schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam Bromwasserstoff ab, wird dabei dunkler und schmilzt nach vorherigem Sintern bei 112—114° unter Aufschäumen, indem es in *lin.* Monobrom-naphthofuranchinon übergeht.

Die Brombestimmung wurde mit einem fünf Tage alten Präparate ausgeführt.

5.280 mg Sbst.: 5.17 mg AgBr.

$C_{12}H_6O_3Br_2$ (357.89). Ber. Br 44.66. Gef. Br 41.67.

Das Dibromid löst sich schwer in heißem Wasser und in Äther, leichter in Alkohol, leicht in Aceton und Chloroform. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist kalt rotbraun, heiß grün (Bildung des in Folgendem beschriebenen Monobrom-naphthofuranchinons), in Anilin kalt purpurrot, heiß braunrot. Natriumcarbonat löst kalt gar nicht, Natronlauge erst in der Hitze leicht mit brauner Farbe.

lin. Monobrom-naphthofuranchinon (Formel XVI).

Durch halbstündiges Kochen von 1 Tl. Naphthofuranchinon-dibromid mit etwa 30 Tln. Eisessig. Es entweicht Bromwasserstoff und die Lösung wird dunkelrot. Aus dem erkalteten Filtrate scheiden sich nach Wasserzusatz gelbrote Blättchen und rote Nadeln ab, wahrscheinlich eine Mischung von *lin.* 1- und 2-Brom-naphthofuranchinon. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure und verdünntem Aceton waren immer noch beide Formen vorhanden, das Verhältnis schien sich etwas zugunsten der Nadeln verändert zu haben. Schmelzpunkt nach vorherigem starken Sintern 167—168°.

Ein Produkt von gleicher Zusammensetzung entsteht aus Naphthofuranchinon mit Brom in siedendem Eisessig.

5.493 mg Sbst.: 10.46 mg CO_2 , 0.91 mg H_2O .

$C_{12}H_5O_3Br$ (276.96). Ber. C 51.99, H 1.82.

Gef. > 51.93, > 1.85.

Die Löslichkeit in organischen Mitteln entspricht der der nicht bromierten Verbindung. Konzentrierte Schwefelsäure löst kalt mit rein grüner Farbe (Gegensatz zur nichtbromierten Verbindung), heiß braun.

Auch hier lösen sich die bei raschem Erkalten der heißen wäßrigen Lösung oder Fällen aus Eisessig mit Wasser ausgeschiedenen amorphen roten Flocken leicht farblos in kalter Natronlauge und werden aus dieser Lösung durch verdünnte Schwefelsäure anscheinend unverändert wieder gefällt. Die farblose alkalische Lösung wird beim Erwärmen an der Luft von der Oberfläche aus blau¹⁾, dann durch die ganze Masse gleichmäßig rot. Bei nicht zu geringer Konzentration entsteht gleichzeitig ein grünblauer Niederschlag.

¹⁾ Es sei daran erinnert, daß Brom- und Fluor-brom-äthylene, ferner Dibrom- und Tetrabromfuran durch Luftsauerstoff leicht oxydiert werden.

Man gewinnt diesen am besten durch etwa halbstündiges Erwärmen des krystallisierten Brom-naphthofuranichinons mit wenig 2-n. Natronlauge im siedenden Wasserbade. Er bleibt dabei in grünblauen Nadeln zurück, die auf porösem Ton an der Luft über Nacht rot werden. Die Untersuchung steht noch aus.

Auch durch mehrstündiges Kochen mit Wasser wird Brom-naphthofuranichinon, unter Entstehung farbloser Flocken in farbloser Lösung, allmählich zersetzt. Die Flocken sind unlöslich in kalter, verdünnter Natronlauge, daher chemisch nicht identisch mit dem in der farblosen alkalischen Lösung enthaltenen Körper (vielleicht Ketoform: Enolform), geben aber wie dieser mit heißer Natronlauge an der Luft erst die blaue, dann die rote Lösung.

In siedender verdünnter Schwefelsäure löst sich Brom-naphthofuranichinon zunächst gelbrot wie in siedendem Wasser. Im Laufe einer Stunde wird aber die siedende Lösung gelb und nun nach dem Erkalten beim Übersättigen mit Natronlauge, auch schon mit Natriumbicarbonat, rot, behält diese Farbe auch beim Erhitzen.

III. Cumarinoide Reihe.

4.5-Benzocumarin-3.6-chinon¹⁾ oder 3.4 Phthalyl- α -pyron²⁾
(Formel XVII).

Je 2 g des für die Darstellung der Oxynaphthochinono-vinylglyoxylsäureester früher benutzen Silbersalzes³⁾ wurden in einem Porzellanschiffchen im Verbrennungsrohre im Kohlendioxidstrome mit freier Flamme erhitzt. Es tritt eine schwache Verpuffung ein, und das Rohr erfüllt sich mit einem gelben Rauche, der sich an den kalten Wandungen zu braungelben Krystallen verdichtet. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem, verdünntem Alkohol oder flüssigem Paraffin gereinigt, schmilzt die Verbindung bei 214–215°. ⁴⁾

4.261 mg Sbst.: 10.80 mg CO₂, 1.09 mg H₂O.

C₁₃H₆O₄ (226.05). Ber. C 69.01, H 2.68.

Gef. \rightarrow 69.13, \rightarrow 2.86.

¹⁾ Bezifferung nach Simonis und Wenzel, B. 33, 2327 [1900].

²⁾ Bezifferung vergl. Anschütz-Meerwein, Lehrbuch der organischen Chemie, 11. Aufl. [1913], II, 834.

³⁾ B. 51, 1434 [1918]. Ein auf etwas anderem Wege, durch Lösen der Säure (aus dem einmal umkrystallisierten Calciumsalze) durch vorsichtiges Erwärmen mit viel Wasser und tropfenweises Fällen dieser Lösung mit konzentriertem Silbernitrat, bereitetes Silbersalz der Oxynaphthochinono-vinyl-glyoxylsäure wurde nach dem Trocknen bei 90° analysiert.

0.1825 g Sbst.: 0.0805 g Ag.

C₁₄H₆O₆Ag₂ (485.81). Ber. Ag 44.41. Gef. Ag 44.11.

⁴⁾ Das durch siedendes Wasser entstehende Zersetzungsprodukt der Oxynaphthochinono-vinyl-glyoxylsäure (B. 51, 1428 [1918]) enthält kein Benzocumarinchinon, denn es löst sich leicht und vollständig in kaltem Natriumbicarbonat.

Die Verbindung ist so gut wie unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin, sehr schwer löslich in heißem Wasser. Konzentrierte Schwefelsäure löst gelb. Die kalt bereitete gelbe Lösung in Chinolin wird im Verlaufe von 24 Stunden tiefgrün und scheidet in der Folge einen grünen Körper aus. Zusatz von Salzsäure zur grünen Lösung erzeugt einen violetten Niederschlag. Von kalter Sodalösung wird sie gar nicht, von heißer langsam, von verdünnter Natronlauge in der Kälte langsam, heiß rasch mit violettroter Farbe gelöst, offenbar unter Aufspaltung zur *cumarinoiden* Oxynaphthochinonyl-acrylsäure (entsprechend Formel V).

1-Brom-4.5-benzocumarin-3.6-chinon (Formel VI).

Die aus dem Oxynaphthochinono-vinyl-glyoxylsäure-dibromid (Formel II) durch Verweilen im Vakuum über Ätzkalk bis zum Aufhören der Bromwasserstoff-Entwicklung erhaltene rohe Oxynaphthochinon-bromo-vinyl-glyoxylsäure (Gemisch von III und IV) wurde 1½ Stunden mit Alkohol und Tierkohle gekocht. Aus dem Filtrate krystallisierte nach einigen Tagen das aus dem Mischbestandteil III unter Verlust von Kohlenoxyd (nicht nachgewiesen) und Wasser entstandene Brombenzocumarinchinon in gelbbraunen, vielfach sternförmig angeordneten Nadeln. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, schmilzt es bei 224–225°.

4.763 mg Sbst. (bei 110° getrocknet): 8.89 mg CO₂, 0.69 mg H₂O. — 5.663 mg Sbst.: 3.48 mg AgBr.

C₁₃H₅O₄Br (304.96). Ber. C 51.15, H 1.65, Br 26.20.

Gef. » 50.90, » 1.62, » 26.15.

Die Verbindung ist ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in kaltem Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Wasser, und wird durch siedendes Wasser nicht in die oben beschriebene Naphthofuranchinon-carbonsäure (Formel XIV) verwandelt. Die Lösung in Chinolin ist gelb und wird bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Stunden dunkelblau; in der Folge stellt sich eine feine Trübung ein. Zusatz von Salzsäure erzeugt eine schmutziggrüne Lösung. Pyridin zeigt die Erscheinung nicht. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelb.

Von Natriumcarbonat wird auch die amorphe (aus Eisessig durch Wasser gefällte) Verbindung in der Kälte nicht, dagegen in der Hitze ziemlich leicht, von Natronlauge schon in der Kälte leicht unter Aufspaltung des Lactonringes mit blautichig roter Farbe gelöst. Beim Ansäuern der genügend verdünnten alkalischen Lösung mit Salzsäure entsteht bei gewöhnlicher Temperatur keine Fällung des unter diesen Bedingungen ganz unlöslichen Brombenzocumarinchinons, sondern eine gelbe Lösung, in der die (von uns nicht isolierte) *cumarinoide* β-Oxynaphthochinonyl α-brom-acrylsäure (Formel V) enthalten sein muß. Denn diese Lösung wird einerseits mit Natriumcarbonat in der Kälte sofort blautichig rot, andererseits scheidet sie beim Kochen fast

somit wieder das an seiner Unempfindlichkeit gegen kaltes Natriumcarbonat erkennbare Brom-benzcumarinchinon aus. Die *cumarinoide* Oxynaphthochinonyl-brom-acrylsäure wird also in siedendem Wasser sofort lactonisiert.

Eisenchlorid gibt mit der alkoholischen Lösung zunächst keine Farbenreaktion. Erst bei tagelangem Stehen wird die Lösung bläulich rot. Auch hier tritt also langsam Aufspaltung des Lactonringes ein, wahrscheinlich unter Bildung von β Oxynaphthochinonyl- α -brom-acrylsäureester.

IV. Abbau der Oxynaphthochinono-vinyl-glyoxyssäure zu 2.2-Dibrom-1.3-diketo-hydrinden (Formel XVIII).

Man kocht die Oxynaphthochinono-vinyl-glyoxyssäure (1 Tl.) mit viel Bromwasser (etwa 300 Tln.), bis sie, nach etwa einer halben Stunde, ganz in Lösung gegangen ist, und filtriert. Das aus dem erkalteten Filtrate ausgeschiedene Produkt wurde durch Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol mit Tierkohle gereinigt und schmolz bei 175—177° (Literatur-Angabe 177—179°).

4.672 mg Sbst.: 6.185 mg CO₂, 0.63 mg H₂O. — 5.978 mg Sbst.: 7.53 mg AgBr.

C₉H₄O₂Br₂ (303.87). Ber. C 53.54, H 1.33, Br 52.60.

Gel. » 36.10, » 1.51, » 53.60.

Dibrom-diketo-hydrinden sublimiert langsam erhitzt anscheinend unter nur geringer Zersetzung (Schmp. des farblosen Sublimates bei 165—170°). Rasch auf höhere Temperatur erhitzt, spaltet es Brom ab und gibt ein Sublimat von roten Nadeln, das wahrscheinlich aus Dioxy-naphthacenchinon (6.11-Dioxy-5.12-diketo-5.12-dihydro-naphthacen oder Isoäthin-diphthalid) besteht¹⁾.

Die nach den Pregl'schen Methoden ausgeführten Mikro-Elementaranalysen dieser Arbeit verdanken wir zum größten Teile Hrn. Dr. Hans Lieb in Graz, die Mikro-Molekulargewichtsbestimmung des Naphthofuranchinons in Aceton der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Pregl selbst.

¹⁾ Die bisher auf diesem Wege nicht erhaltene Verbindung entsteht bekanntlich u. a. nach Kaufmann durch Oxydation von Diketo-hydrinden (vergl. Gabriel, Leupold, B. 31, 1285 [1898]).