

in ihr Chlorhydrat verwandelt. Durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Essigsäure erhält man daraus einen käsigen Niederschlag, welcher nach dem Umkristallisiren aus absolutem Alkohol die Citronellylnaphtocinchoninsäure von bekanntem Krystallhabitus mit dem von Döbner angegebenen constanten Schmelzpunkt von 225° lieferte.

Stickstoffbestimmung:



Citronellal ist unschwer zu Citronellol zu reduciren¹⁾.

Durch die beschriebenen Versuche ist der Nachweis erbracht, dass hinfort nicht nur Citronellsäure, Citronellal und Citronellol, sondern auch die aus Citronellal leicht darstellbaren cyclischen Verbindungen der Terpengruppe, Isopulegol, Isopulegon, Pulegol, Pulegon, Menthol und Menthon, sowie ihre Derivate den synthetisch herstellbaren organischen Verbindungen zuzählen sind.

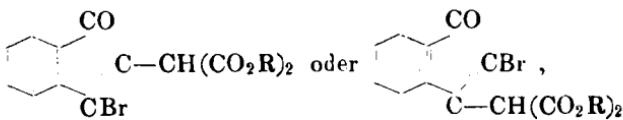
Ich bin Hrn. Dr. H. Tigges, welcher mich bei Ausführung dieser Untersuchung unterstützt hat, zu bestem Danke verpflichtet.

483. C. Liebermann: Ueber Farbreactionen von Indonen und Chinonen mit Malonsäurederivaten.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In meiner letzten Mittheilung über Carminsäure²⁾) hatte ich Gelegenheit, die vor längerer Zeit von Roser und Haseloff³⁾ entdeckte schöne Farbreaction zwischen Dichlorindon und Mononatriummalonsäureester zu besprechen, und sie am Dibromindon etwas weiter zu verfolgen. Es hatte sich dabei gezeigt, dass das im letzteren Falle entstehende Product ein Monobromindonmalonsäureester ist,



der sich durch Austausch eines Bromatoms des Dibromindons gegen den Malonsäureesterrest bildet.

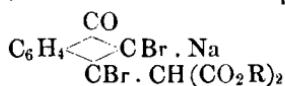
Dieser, durch ihren momentanen Verlauf beim Zusammenbringen kalter Lösungen und durch ihren Farbreichthum auffallenden Reaction lässt sich nun, wie das Folgende zeigt, nach verschiedenen Richtungen eine weite Ausdehnung geben.

¹⁾ Siehe F. Tiemann und R. Schmidt, diese Berichte **29**, 906.

²⁾ Diese Berichte **31**, 2081. ³⁾ Ann. d. Chem. **247**, 138.

Hiervon habe ich diejenigen mehr oder weniger brauchbaren Varianten bereits in der vorigen Abhandlung erwähnt, welche auf dem Ersatz des Malonsäureesters durch Acet- oder Benzoyl-Essigester und durch die Monoalkylverbindungen des Malonsäure (etc.)-Esters beruhen. Auch Malonitril ist mit ähnlicher Wirkung anwendbar. Bisweilen reagirt auch Phloroglucin, wohl in seiner tautomeren Form, obigen Verbindungen analog (z. B. gegen Dichlorindon).

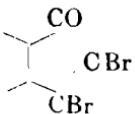
Bei der Ueberlegung, welchem Umstände die Dihalogenindone wohl die Leichtigkeit des Austausches eines, unter günstigen Umständen wahrscheinlich auch beider, Halogenatome durch die genannten Reste verdanken, musste sich die Aufmerksamkeit zunächst der in ihnen enthaltenen Atomgruppe — CBr = CBr — CO —¹⁾ zuwenden. Vielleicht durfte man annehmen, dass mit Halogenatomen besetzte, doppeltgebundene Kohlenstoffatome, welche direct mit Carbonyl in Bindung stehen, durch eben diese Combination zu einer leichteren Addition basyler Stücke, wie Natriummalonsäureester, an die doppelte Bindung geneigt sind. Dann würde aus einer Zwischenphase:



durch Abspaltung von Bromnatrium sich eine Verbindung von obigem Bau ergeben.

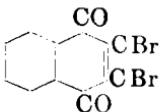
In dieser Form erwies sich aber die Annahme noch nicht richtig, da Dibrom- und Dichlor-Zimmtsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl} : \text{CCl} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (Schmelzpunkt 121°), bei gleicher Behandlung mit Malonsäureester, wie für Dibromindon angegeben, unverändert blieben.

Es muss also zu der genannten Atomgruppierung noch eine weitere Bedingung, nämlich ihr Vorkommen im geschlossenen Ringe,



hinzukommen.

Zur Prüfung dieser Frage schien es geeignet, halogenirte Chinone, welche eben diesen Complex enthalten, und zur Erzielung möglichster Analogie zunächst das

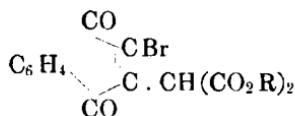


2,3-Dibrom- α -naphthochinon

den Versuchen mit Malonsäureestern und ähnlich wirkenden Verbindungen zu unterziehen.

¹⁾ Br für Halogen im Allgemeinen gesetzt.

Der Versuch bestätigte die Erwartung vollkommen. Ersetzt man in der früher (l. c.) gegebenen Vorschrift das Dibromindon durch die äquivalente Menge 2,3-Dibrom- α -naphtochinon, so tritt momentan eine ganz ähnliche, prachtvolle Farbreaction ein, nur dass dieselbe statt carminroth. prächtig kornblumenblau ist. Wegen der grösseren Veränderlichkeit der Substanz in alkalischen Mitteln muss man entsprechend schneller mit Essigsäure fällen; dieser Schnelligkeit der Darstellung schreibe ich es zu, dass meine Analysen noch nicht ganz scharf zu der Formel:



des Monobrom- α -naphtochinonmalonsäureesters stimmen, an der ich übrigens nicht zweifle. Die Verbindung wird in sehr reichlicher Ausbeute und beim Umkristallisiren aus Alkokol leicht in hübschen, gelben Nadeln erhalten, die, in alkoholischer Lösung mit einer Spur Alkali oder Ammoniak versetzt, wieder die schöne Blaureaction zeigen. Aeusserlich gleicht die Verbindung durchaus dem Bromindon-malonsäureester.

Um zu erfahren, ob auch eine einseitige Besetzung der Gruppe CBr:CBr durch CO der Reaction genügt, wurde Dibrom- β -naphtochinon derselben Reaction unterworfen; hier erhält man eine ganz ähnliche — diesmal blaugrüne — Farbreaction und durch Ansäuern mit Essigsäure den zu Grunde liegenden Körper zuerst harzig, aber bei Umkristallisiren aus Alkohol in orangeroten Nadeln.

Ganz ähnlich verhalten sich Monobrom- und Monochlor- β -Naphtochinon.

Dabei erwiesen sich aber die Verbindungen bei ihrem Entstehen in alkalischer Lösung recht unbeständig. In wenigen Augenblicken schlägt oft die Reaction zu einer missfarbigen Lösung um. Noch viel mehr ist dies der Fall bei den im Folgenden besprochenen Fällen. Dies ist vielleicht auch der Grund, weshalb diese Reactionen bisher so wenig aufgefallen sind. Es musste daher die Darstellungsweise gegen die frühere verändert werden. Man gelangt hier meist zum gewünschten Ziele, wenn man statt getrennter Lösungen von Malonsäureestern und Natriumalkoholat die alkoholische Lösung von fertigem Mononatrium-malonsäureester anwendet. Auch Anwendung von Malonsäureester unter Zusatz von wenig Ammoniak, wie ihn Knoevenagel empfiehlt, führt in manchen Fällen zum Ziel.

Uebrigens erweist sich die Einwirkung von Malonsäureester auf gechlorte Chinone doch als schon in einzelnen Beispielen bekannt.

Stieglitz¹⁾ hat bereits aus Chloranil (1 Mol.-Gew.) und Natriummalonsäureester (4 Mol.-Gew.) den *p*-Dichlorchinondimalonsäureester,



dargestellt und eingehend untersucht; auch hier löst sich die Verbindung in Alkali mit der Farbe des Kaliumpermanganats. Ferner haben C. Loring Jackson und Grindley²⁾ dieselbe Verbindung auf anderem Wege erhalten, und Jackson³⁾ hat im Verein mit Schülern in zahlreichen Abhandlungen gezeigt, dass in viele Polybromnitrobenzole der Malonsäure- und Acetessig-Esterrest für Brom eingeführt werden kann.

Die Reaction des Natriummalonsäureesters ist aber keineswegs nur auf die halogenirten Chinone beschränkt, vielmehr reagiren, wie ich gefunden habe, auch die nicht substituirten Chinone in demselben Sinne. Die Farbreactionen sind hier allerdings meist noch beträchtlich unbeständiger und deshalb die Verbindungen schwerer zu fassen, was daher röhrt, dass die Chinone an sich in alkoholischer Lösung schon gegen Spuren von Alkali reagiren, wobei man meist bräunliche, missfarbige Reactionen erhält.

Dass Malonsäureester auch gegen diese Chinone reagirt, sieht man daraus, dass, wenn man den Chinonlösungen erst einige Tropfen Malonsäureester und dann erst etwas Alkali (NH_3) hinzufügt, im ersten Augenblick andere schönere Farben, als durch Alkali allein, auftreten, die sich aber alsbald verändern.

Unter Benutzung fertiger alkoholischer Mononatriummalonsäureesterlösungen lässt sich auch hier dem Uebelstand zum Theil abhelfen. Die Naphtochinone verhalten sich hier auch beständiger als Benzochinon. Mit α -Naphtochinon erhält man eine grünblaue, mit β -Naphtochinon eine rothe Lösung ganz wie beim Dibromindon, und aus dieser lässt sich durch Ansäuern die zu Grunde liegende Substanz leicht in hübschen, gelbbraunen Nadeln erhalten.

Obwohl ich alle diese Verbindungen bisher noch nicht analysirt habe, so nehme ich doch vorläufig an, dass in dieser Reaction der Malonsäureester in ganz ähnlicher Weise gegen Chinone bezw. substituirte Chinone reagirt wie in längst bekannter Weise das Anilin, dessen Rest für Halogen oder Hydroxyl und selbst für Wasserstoff des Chinonkerns eintritt.

Nach Möblau⁴⁾ lässt sich durch Einwirkung von Benzhydrol auch der Diphenylmethanrest leicht an Stelle eines Kernwasserstoffs des Chinons setzen.

¹⁾ Diese Berichte 24, R. 115. ²⁾ Diese Berichte 26, 397.

³⁾ Diese Berichte 21, 1232, 2034; 22, 990, 1232; 28, 3060.

⁴⁾ Diese Berichte 31, 2351.

Die Malonsäurereaction stellt demnach eine specifische Reaction auf Chinone dar, als Folge der in ihnen erleichterten Beweglichkeit im Benzolkern befindlicher Wasserstoff- und Halogen-Atome.

Das Auftreten der gleichen Reaction in der Indongruppe ist nun deshalb interessant, weil dadurch von Neuem in schärfster Weise die nahen Beziehungen hervortreten, welche sich immer mehr zwischen Chinonen und Indonen herausstellen.

So riechen, wie bekannt, Dichlorindon und Dibromindon chinonähnlich, sie geben leicht Anilide und stehen in ihrer Farbfähigkeit den Chinonen nicht nach. Manche Reactionen der Chinone, so namentlich die Reduktionsfähigkeit, sind allerdings bei den Indonen noch ausführlicher zu studiren.

Bei den Indonen ist Aussicht vorhanden, manche Reactionen bequemer untersuchen zu können, als dies bei den Chinonen möglich war, weil die erstere Verbindungsgruppe weit weniger empfindlich gegen Autoxydationen, Reductionen u. A. ist, als die so ungemein empfindlichen Chinone.

Ob in der grossen Zahl der hierher gehörigen Farbreactionen praktisch brauchbarere, als bei den Chinonen sich finden werden, lässt sich heute noch nicht entscheiden.

Die ausführliche Untersuchung der oben skizzirten Verbindungen ist in meinem Laboratorium in Angriff genommen.

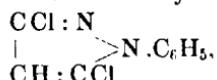
Organ. Laboratorium d. Techn. Hochschule zu Berlin.

**484. A. Michaelis und H. Röhmer:
Ueber eine einfache Ueberführung der Pyrazolone in Pyrazole.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 16. November.)

Bei der Untersuchung der Constitution der früher von Michaelis und Burmeister¹⁾ durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chlor-malonsäureester erhaltenen und als (1)-Phenyl-(3.5)-pyrazolidon bezeichneten Verbindung fanden wir, dass durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf diesen Körper je nach der Temperatur entweder ein Phenylchlorpyrazolon oder ein Phenyl dichlorpyrazol,



entstand. Dieses Ergebniss legte es nahe, den gleichen Versuch mit dem Knorr'schen 1-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon auszuführen.

¹⁾ Diese Berichte 25, 1502.