

verwachsenen Nadelchen, das Kaliumsalz dagegen in äusserst feinen Nadelchen. Aus der ammoniakalischen Lösung scheidet sich die Säure beim längeren Kochen krystallinisch ab.

Mit Barytwasser entsteht ein sehr schwer lösliches Baryumsalz. Versetzt man dagegen die ammoniakalische Lösung der Säure mit Chlorbaryum, so scheidet sich langsam ein Salz in krystallinischen Körnern ab, welches in heissem Wasser ziemlich leicht löslich ist.

In Folge der zahlreichen Operationen ist die Ausbeute an 1.9-Dimethylharnsäure nicht besonders gross; denn 5 g 9-Methyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin gaben 4 g des Kaliumsalzes der Oxymethylenverbindung, daraus wurden 1.6 g 1.9-Dimethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin und endlich 1.3 g 1.9-Dimethylharnsäure gewonnen.

Berlin und Waldhof bei Mannheim.

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

[2. Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. Januar.)

Bei der Abfassung meiner ersten Mittheilung über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand¹⁾ war ich noch nicht in der Lage, die nöthigen analytischen Belege für das dort aufgeführte Material an neuen Verbindungen zu geben. Das Nachstehende bezweckt, diese Lücke für eine Anzahl Substanzen auszufüllen, welche ich eben mit einigen Studirenden meines Laboratoriums näher untersuche. Die weiteren Untersuchungsergebnisse sollen gelegentlich später mitgetheilt werden.

Allgemein mag nur noch Folgendes bemerk't werden: Bezüglich der Darstellungsweise dieser Verbindungen ist zu erwähnen, dass man wegen der Alkalienempfindlichkeit dieser Verbindungsgruppen zweckmässig weniger als die beiden Molekulargewichte Natriumäthylat anwendet, welche die Reaction erfordert, oder auch etwas Malon- (etc.) Ester im Ueberschuss nimmt. Beim Fällen der alkoholischen Lösungen scheiden sich ferner die Verbindungen häufig als Milch ab, namentlich wenn man vor oder nach dem Ansäuern mit zuviel Wasser versetzt, und liefern dann leicht verbarzte Producte. Neben der früheren Darstellungsweise in alkoholischer Lösung wurde daher eine solche in Benzollösung in Anwendung gebracht. Hierbei fallen die neuen Verbindungen als blau oder roth gefärbte Alkalosalze aus, die man durch Abgiessen von der Mutterlauge leicht befreien und mit verdünnten Säuren zer-

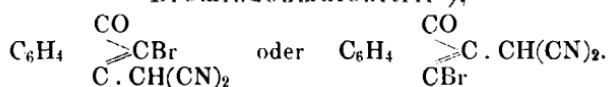
¹⁾ Diese Berichte 31, 2903.

setzen kann. Aber auch so verhinderten die angegebenen Eigenschaften, manche der in Aussicht genommenen Verbindungen rein darzustellen.

Dass die Malonester- (etc.) Reaction nur solche Halogen- (bezw. Wasserstoff-) Atome austauscht, welche sich in demselben Kern wie die Ketogruppen der Indone und Chinone befinden, geht daraus hervor, dass gewisse Chinone, wie Phenanthren-, Anthra-, Chryso-Chinon, welche in ihrem eigentlichen Chinonkern keine Wasserstoffatome mehr besitzen, auch gebromte Anthrachinone und Alizarine, gegen die Malonreaction unempfindlich sind. Sie tauscht eben nur die durch die gleichzeitige Anwesenheit der Ketogruppen leicht beweglichen Wasserstoff- bzw. Halogen-Atome aus. Daher ist es auch stets vorzugsweise nur 1 Atom, welches den Austausch erleidet, auch bei den dihalogenirten Indonen und Ketonen, und zwar ist es stets dasselbe Halogenatom, welches bei der Einwirkung von Alkali oder Natriumäthylat durch Hydroxyl oder Aethoxyl ersetzt wird. Dies lässt sich bei der Ausführung der oben geschilderten Modification der Malonreaction in Benzollösung sehr schön zeigen, indem bei Durchführung derselben Reaction mit Natriumäthylat allein — ohne Malonester — sich das Kaliumsalz der betreffenden Oxyverbindung und die entsprechende Aethoxyverbindung bilden. Wegen der Anwesenheit des Natriumäthylats bei der Malonesterreaction geht daher häufig die letztere Reaction nebenher und erschwert, wenn sie merklicher wird, die Reindarstellung der Malonylverbindungen sehr. Die Vermischung der anzuwendenden Malonyl- (etc.) Verbindung mit dem Natriumäthylat vor dem Zusatz der Indon- oder Chinon-Substanz ist daher ratsam, hilft aber auch nicht in allen Fällen. Reagirt die Malonylsubstanzträger, wie dies z. B. für Aethylmalonester der Fall ist, so gewinnt die Reaction des Austausches durch die Oxy- und Aethoxy-Gruppe die Oberhand und die Malonylverbindung bildet sich nur spärlich und meist unfassbar.

Bei den hiernächst angeführten Ausgangsverbindungen mit zwei Halogenatomen ist es bisweilen nicht überall sicher festgestellt, welches derselben dasjenige ist, das den leichten Austausch durch die Hydroxyl-, Methoxyl-, Malonyl- etc. Gruppe erfährt. In solchen Fällen sind also, wie dies unten geschehen, vorläufig noch zwei stellungsisomere Formeln in Betracht zu ziehen.

Bromindonmalonitril¹⁾,



0.3 g Natrium werden in 8 ccm Alkohol gelöst und 1.4 g Malonitril zugefügt. Man lässt diese Lösung zu 40 ccm kaltem Alkohol laufen,

¹⁾ Gemeinschaftlich mit Hrn. Th. Lässer.

welcher 2.5 g Dibromindon theils gelöst, theils fein suspendirt enthält. Sofort geht Alles mit prächtig rother Farbe in Lösung; gleich darauf findet die Ausscheidung beträchtlicher Mengen Bromnatriums statt. Auf Zusatz von 50 ccm Wasser bleibt Alles gelöst bis auf etwaige Spuren unangegriffenen Dibromindons, von denen filtrirt werden kann. Durch Ansäuern mit sehr verdünnter Salzsäure wird das Bromindonmalonitril gefällt. In Alkohol, Benzol und Chloroform leicht löslich. Krystallisiert aus Benzol-Ligroin in gelblichen Säulchen. Ausbeute fast quantitativ. Schmp. 139°. Färbt Wolle rothbraun.

0.2025 g Sbst.: 0.3928 g CO₂, 0.0342 g H₂O.

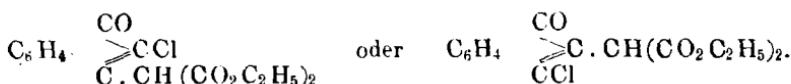
0.3014 g Sbst.: 28.2 ccm N (22°, 758 mm).

0.2106 g Sbst.: 0.1440 g AgBr.

C₁₂H₅BrN₂O. Ber. C 52.74, H 1.83, N 10.26, Br 29.30.

Gef. » 52.90, » 1.88, » 10.40, » 29.09.

Chlorindon-Malonsäureester¹⁾,



Der früher beschriebenen, entsprechenden Bromverbindung ganz ähnlich. Ich begnüge mich daher hier mit der Wiedergabe der Zahlen, welche Hr. Wiedermann für die mehrmals aus Alkohol umkrystallisierte Substanz ermittelt hat:

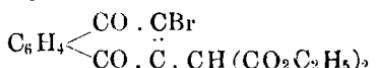
0.1868 g Sbst.: 0.4096 g CO₂, 0.0896 g H₂O.

0.1954 g Sbst.: 0.0885 g AgCl.

C₁₈H₁₅O₅Cl. Ber. C 59.55, H 4.65, Cl 10.97.

Gef. » 59.80, » 5.31, » 11.20.

Brom- α -naphtochinonmalonsäureäthylester²⁾,



2 g 2,3-Dibrom- α -naphtochinon (Schmp. 218°) in 25 ccm Alkohol möglichst gelöst, mit 2.8 g Natriummalonester in 10 ccm Alkohol zusammengemischt. Nach Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser wird die prächtig blaue Lösung durch ein Schnellfilter filtrirt und mit Essigsäure gefällt. Anscente gut. Zweimal aus Alkohol umzukristallisiren. Gelbe Krystalle. Schmp. 102°.

0.1676 g Sbst.: 0.3171 g CO₂, 0.0605 g H₂O.

0.1918 g Sbst.: 0.3610 g CO₂, 0.0648 g H₂O.

0.1970 g Sbst.: 0.0968 g AgBr.

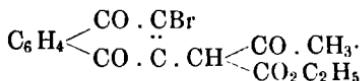
C₁₇H₁₅BrO₆. Ber. C 51.64, H 3.74, Br 20.25.

Gef. » 51.60, 51.28, » 4.01, 3.76, » 20.91.

¹⁾ Gemeinsam mit Hrn. F. Wiedermann.

²⁾ Gemeinsam mit Hrn. E. Hoyer.

Brom- α -naphtochinonacetessigester¹⁾.



Darstellung wie vorstehend unter Benutzung von Natriumacetessigester. Gelbe Krystalle (Schmp. 98°), die sich in alkoholischem Alkali schön blau lösen.

0.1916 g Sbst.: 0.3660 g CO₂, 0.0662 g H₂O.

0.1879 g Sbst.: 0.1003 g AgBr.

C₁₆H₁₃BrO₅. Ber. C 52.60, H 3.56, Br 21.92.
Gef. » 52.09, » 3.84, » 22.71.



und



entstehen beide gleichzeitig, wenn man Dibrom- α -naphtochinon in Benzollösung mit 1½ Mol. concentrirter Natriumäthylatlösung ½ Stunde stehen lässt. Die Oxyverbindung ist als Alkalalisalz ausgeschieden; nach dem Abfiltriren mit Säure zersetzt, giebt sie das bekannte Oxybrom- α -naphtochinon vom Schmp. 198°. Die benzolische Mutterlauge enthält die Aethoxyverbindung, welche nach dem Verdunsten des Benzols aus Alkohol in hübschen, gelben Nadeln krystallirt erhalten wird, die bei 118° schmelzen. Dieselben ergaben:

0.2253 g Sbst.: 0.0640 g AgBr.

C₁₂H₉BrO₃. Ber. Br 28.47. Gef. Br 28.40.

Dieselbe Substanz, bei der Einwirkung von Aethylmalonsäureester auf Dibrom- α -naphtochinon in grösserer Menge entstanden, ergab:

0.2302 g Sbst.: 0.4325 g CO₂, 0.0622 g H₂O.

C₁₂H₉BrO₃. Ber. C 51.24, H 3.20.

Gef. » 51.24, » 3.00.

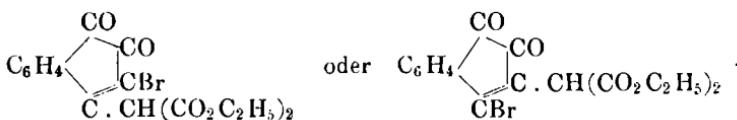
Aethoxybrom- α -naphtochinon reagirt gegen Malonester ebenso wie Dibrom- α -naphtochinon. Man erhält den gleichen Brom- α -naphtochinonmalonsäureester wie oben, was auch die Analyse bestätigte:

0.1742 g Sbst.: 0.0819 g AgBr.

Ber. Br 20.26. Gef. Br 20.00.

Es wird also auch der Aethoxyrest gegen den Malonylrest ausgetauscht. Von dieser Reaction kann man Nutzen ziehen zur Gewinnung der Malonylverbindungen halogenfreier Chinone. Aethoxy- α -naphtochinon wurde so mit Malonitril zu schöner Reaction gebracht.

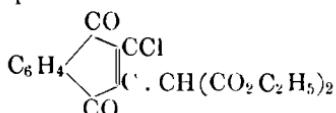
¹⁾ Gemeinsam mit Hrn. E. Hoyer.

Brom- β -naphtochinonmalonsäureäthylester.

Derselbe wurde aus Dibrom- β -naphtochinon erhalten, welches selbst nach Zincke¹⁾ aus β -Naphtochinon über rein dargestelltes Monobromnaphtochinon durch weitere Bromirung gewonnen war und sich durch die Analyse als rein erwiesen hatte. Trotzdem verharzte die Malonesterverbindung theilweise und war nur schwierig durch wiederholtes Krystallisiren und unter grossen Verlusten rein zu erhalten. Sie bildete so rothbraune Nadeln, die bei 96—97° schmolzen. Die Lösungsfarbe in alkoholischem Kali ist grünblau.

0.2068 g Sbst.: 0.0989 g AgBr.

$C_{17}H_{15}BrO_6$. Ber. Br 20.25. Gef. Br 20.35.

Chlor- α -naphtochinonmalonsäureäthylester²⁾.

Aus 2,3-Dichlor- α -naphtochinon (Schmp. 192°) dargestellt. Gelbe Krystalle, Schmp. 82—83°. Alkalilösung blau.

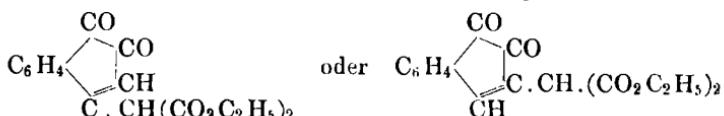
0.1850 g Sbst.: 0.3866 g CO_2 , 0.0715 g H_2O .

0.1927 g Sbst.: 0.0830 g AgCl.

$C_{17}H_{15}ClO_6$. Ber. C 58.21, H 4.28, Cl 10.13.

Gef. „ 57.27, „ 4.24, „ 10.66.

Das bei der Darstellung des Dichlornaphtochinons vom Schmelzpunkt 192° als Nebenproduct entstehende, von Plagemann nachgewiesene, rothe Dichlornaphtochinon vom Schmp. 153—154° und noch unbekannter Constitution verhält sich ganz ähnlich, so lange man vorsichtig arbeitet und nicht mehr, als etwa 1 Mol.-Gew. $NaOC_2H_5$ anwendet.

 β -Naphtochinonmalonsäureäthylester,

Darstellung wie früher unter starker Verminderung des Natriumäthylats und Vermehrung des Malonesters. Beim Mischen prachtvolle Rothfärbung. Die durch Ansäuern gefällte umkristallisierte Substanz bildet goldbraune Nadeln vom Schmp. 107—108°.

¹⁾ Diese Berichte 19, 2496. ²⁾ Zusammen mit Hrn. F. Michel.

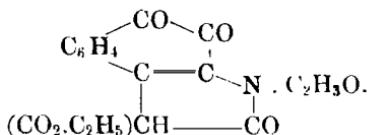
0.1977 g Sbst.: 0.4692 g CO₂, 0.0904 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₆. Ber. C 64.56, H 5.06.

Gef. » 64.72, » 5.08.

Im vorliegenden Fall wird nicht mehr ein Halogen-, sondern ein Wasserstoff-Atom des Chinonkerns durch den Malonesterrest ersetzt. Die Reaction verläuft daher in gleicher Weise unter Oxydation zweier Wasserstoffe, sei es durch den Luftsauerstoff, sei es durch theilweise Reduction des Chinons zum Hydrochinon, wie bei der Einwirkung von Anilin auf Chinone. Bei einigen Chinonen, z. B. dem Thymochinon, Monobrom- β -naphtochinon (Schmp. 178°), verlangsamt sich daher der Vorgang und kann zweckmässig durch Durchleiten von Luft durch die Reactionsmischung befördert werden. Hierbei muss man sich aber, der Empfindlichkeit der Chinone in anderer Richtung wegen, vor überschüssigem Alkali und vor einer zu langen Zeitdauer des Luftzuleitens hüten.

Anilid des 3-Acetamido- β -naphtochinonmalonsäure-äthylesters,



Diese Verbindung entsteht aus der Einwirkung des Natriummalonesters auf das 4-Chlor-3-acetamino- β -naphtochinon von F. Kehrmann¹⁾, wovon ich eine Probe der Güte des Herrn Entdeckers verdanke. Der Versuch verläuft hier insofern schon äusserlich verschieden, als beim Zusammenmischen eine schön violette Farbe, unmittelbar darauf aber quantitativ die Ausscheidung des dunkelvioletten Natriumsalzes eintritt, das in Alkohol unlöslich ist. Man wäscht mit Alkohol, lässt abtropfen, und erhält beim Anreiben mit verdünnter Essigsäure rothgelbe Flocken, die aus wässrigem Alkohol oder Benzol-Ligroin-Mischung umkrystallisiert, rothbraune Nadeln vom Schmelzpunkt 234° (unter Zers.) geben. Die Verbindung ist chlorfrei.

0.1540 g Sbst.: 0.3580 g CO₂ und 0.0546 g H₂O.

C₁₇H₁₃NO₆. Ber. C 62.39, H 3.99.

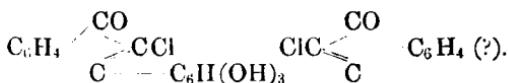
Gef. » 62.40, » 3.93.

Die Verbindung der vorstehenden Formel ist dadurch zu Stande gekommen, dass aus der wohl in erster Phase entstehenden Malonylverbindung durch ferneren Austritt von Alkohol zwischen der Acetamido- und einer der Carboxäthyl-Gruppen eine neue Ringschliessung erfolgt ist.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2407.

Acetaminochinon, $C_6H_5(NH.C_2H_3O)(O_2)$, welches ich gleichfalls Hrn. Kehrmann verdanke, giebt mit Natriummalonester eine schöne vergängliche Blaufärbung.

Bischlorindonphloroglucin¹⁾,



Die alkoholische Lösung von 1 Mol. Dichlorindon, 1 Mol. Phloroglucin und 2 Mol. Natriumäthylat färbt sich schön violet. Säurezusatz ergibt die schön rothe Substanz, die man mit Alkohol umlöst. Schmp. 241° unter Zersetzung. Mit Natriumalkoholat blaue Lösung.

0.1983 g Sbst.: 0.4602 g CO_2 , 0.0528 g H_2O .

0.1744 g Sbst.: 0.1163 g AgCl.

0.1633 g Sbst.: 0.1002 g AgCl.

$C_{24}H_{12}O_5Cl_2$. Ber. C 63.86, H 2.66, Cl 15.74.

Gef. » 63.34, » 2.96, » 15.18, 16.50.

Ueber die Art des Eingriffes der Indonreste in das Phloroglucin muss die Entscheidung noch vorbehalten bleiben; doch wird dieselbe leicht getroffen werden können, da die Substanz eine gut krystallisirende Acetylverbindung liefert, welche die Zahl der noch vorhandenen freien Hydroxyle und damit die Constitution ergeben wird.

Dass und warum gewisse Chinone die Malonesterreaction nicht geben, ist schon oben erörtert worden. Aus demselben Grunde, zu geringer Beweglichkeit der auszutauschenden Atomgruppen wegen, reagiren auch die meisten Oxychinone, Nitrochinone und Anilidochinone nicht in diesem Sinne, dagegen wohl die entsprechenden Aethoxyverbindungen. Für Ortsbestimmungen von Halogenatomen, Aethoxylen, Kernwasserstoff in Chinonen und Indonen kann daher die sehr in die Augen fallende Malonesterreaction von Bedeutung werden. Oxime der Chinone und Indone, z. B. Dibromindoxim und Naphtochinonoxim, reagiren anscheinend nicht.

Andererseits zeigen auch nicht alle Malonyl- und Acetessigester-Derivate die gleiche Reactionsfähigkeit gegen die im Vorstehenden als wirksam benutzten Chinone und Indone. Aethylmalon- und Aethylacetessig-Ester reagiren zwar im ersten Augenblick ähnlich; die Reaction wird aber schnell verwickelter und das Product unbrauchbar. Nichtreactionsfähig erwiesen sich: Anilidomalonsäureester, Malondianilid, Dimalonsäureester (Acetylentetracarbonsäureester), freie Malonsäure, Benzyl- und Benzoyl-Acetessigester, Oxalessigester, Barbitursäure u. A.

¹⁾ Gemeinsam mit Hrn. F. Wiedermann.

Als sehr schön in demselben Sinne wirksam wie die Malonester sind dagegen seit meiner vorigen Mittheilung neu hinzugekommen: Benzylcyanid und Cyanessigester, zuweilen auch Desoxybenzoïn und Acetylaceton.

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

37. Emil Fischer: Vermischte Beobachtungen in der Puringruppe.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 1. Februar.)

In Nachfolgendem stelle ich einige Versuche zusammen, welche nachträglich als Ergänzung der früheren Synthesen in der Purinreihe gemacht wurden.

Einwirkung von Ammoniak auf 9-Methyltrichlorpurin.

Während das Trichlorpurin beim Erhitzen mit Ammoniak das in Stellung 6 befindliche Halogen verliert und Dichloradenin liefert¹⁾, wird bei dem 7-Methyltrichlorpurin²⁾ unter ähnlichen Bedingungen das in der Stellung 8 befindliche Chlor durch die Aminogruppe ersetzt, sodass hier derselbe Unterschied besteht wie bei der Einwirkung von Alkali. Etwas anders verhält sich wieder das 9-Methyltrichlorpurin. Es liefert, mit alkoholischem Ammoniak erhitzt, als Hauptproduct 9-Methyldichloradenin; nebeuer aber entsteht eine zweite Verbindung, welche ich nicht ganz rein erhalten habe, welche aber vermutlich das isomere 9-Methyl-8-amino-2,6-dichlorpurin ist.

4 g 9-Methyltrichlorpurin wurden in der gerade nötigen Menge heissem, absolutem Alkohol gelöst, dann in die auf 0° abgekühlte Flüssigkeit, welche natürlich viel Krystalle abschied, Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet und das Gemisch im geschlossenen Rohr 1 Stunde auf 100° erhitzt. Dabei trat wieder klare Lösung ein, und beim Erkalten schied sich ein aus undeutlich ausgebildeten Prismen bestehender Krystallbrei aus, dessen Menge nach längerem Stehen in Eis 2 g betrug. Dieses Product besteht zum grössten Theil aus 9-Methyl-6-amino-2,8-dichlorpurin (9-Methyldichloradenin). Es wurde zur Reinigung mit der 20-fachen Menge 2½-prozentiger Salzsäure ausgekocht und der Rückstand aus viel heissem Wasser umkrystallisiert. Die so erhaltenen, feinen, federartig verwachsenen Nadelchen zeigten den Schmp. 260—261° und die übrigen Eigenschaften des

¹⁾ Diese Berichte 30, 2239.

²⁾ Diese Berichte 30, 1856.