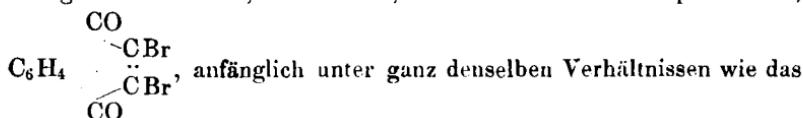


132. C. Liebermann: Ueber die Reactionen der Malonestergruppe gegen halogenirte Chinone und Indone.

[III. Mittheilung.]

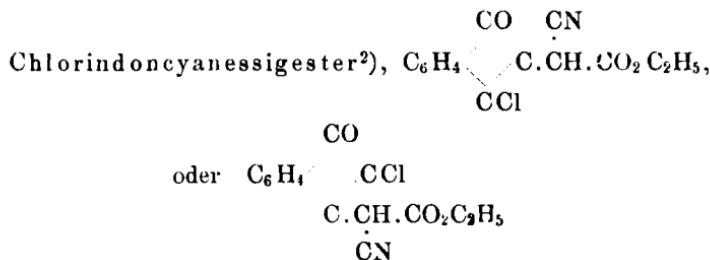
(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In der II. Mittheilung¹⁾ war gezeigt worden, dass unter den dort beschriebenen Bedingungen der Reaction — kurze Wirkung in der Kälte — in den bihalogenirten Chinonen und Indonen nur ein Halogenatom durch die Malonester- (etc.) Gruppe ausgetauscht wird, sodass man zu halogenhaltigen Verbindungen kommt. Das zweite Halogenatom ist zwar, trotzdem es, z. B. im 2,3- α -Dibromnaphtochinon,



erstere steht, weit schwerer als dieses beweglich; es war aber doch vorauszusehen, dass es unter geeigneten Bedingungen gleichfalls würde ausgetauscht werden können. Dies konnte ich nun jetzt, gemeinsam mit einigen meiner Schüler, auf verschiedene Weise erreichen.

Der doppelte Eintritt der Malongruppe ist allerdings stark behindert — vermutlich durch irgendwelche, dieser Gruppe eigenthümliche, räumliche Verhältnisse — denn es gelang bisher nur ein einziges Glied der Reihe, den Cyanessigester, zum doppelten Eintritt zu bewegen. Aber auch hier erhält man in der Kälte das halogenhaltige neben dem halogenfreien Product. Das Dichlorindon lieferte sogar bisher ausschliesslich den



schöne weisse Nadeln, Schmp. 118°; mit alkoholischem und wässrigem Alkali schön rothe Lösung.

0.1870 g Sbst.: 0.4210 g CO₂, 0.0680 g H₂O.

0.1861 g Sbst.: 0.0980 g AgCl.

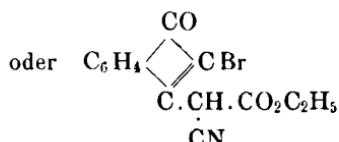
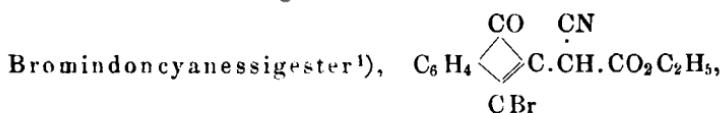
0.1839 g Sbst.: 8.3 ccm N (18°, 751 mm).

C₁₄H₁₀ClNO₃. Ber. C 60.98, H 3.63, Cl 12.88, N 5.08.
Gef. » 61.40, » 4.04, » 13.03, » 5.15.

¹⁾ Diese Berichte 32, 260.

²⁾ Gemeinschaftlich mit Hrn. F. Wiedermann.

Dagegen gaben Dibromindon, sowie 2,3-Dichlor- α -naphtochinon beide Arten von Verbindungen:



Das beide Verbindungen enthaltende Rohprodukt wird behufs Trennung beider in wenig Benzol gelöst. Ligroin fällt aus dieser Lösung die bromfreie Verbindung aus. Die bromhaltige wird nach dem Verdunsten der Lösung aus Alkohol umkristallisiert. Sie bildet weisse Nadeln vom Schmp. 134—135°.

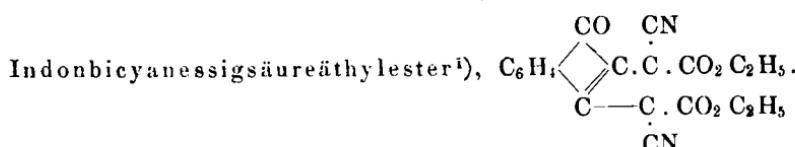
0.2181 g Sbst.: 0.4184 g CO₂, 0.0654 g H₂O.

0.1938 g Sbst.: 0.1124 g AgBr.

0.2052 g Sbst.: 7.5 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{14}H_{10}BrNO_3$. Ber. C 52.50, H 3.12, Br 25.00, N 4.38.

Gef. » 52.31, » 3.33, » 24.68, » 4.51.



Gelbe Krystalleben, Schmp. 142—143°.

0.2024 g Sbst.: 0.4748 g CO₂, 0.0913 g H₂O.

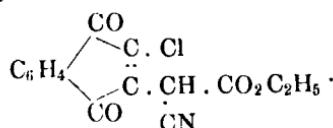
0.2115 g Sbst.: 14.3 ccm N (14°, 754 mm).

$C_{19}H_{16}N_2O_5$. Ber. C 64.77, H 4.55, N 7.95.

Gef. » 63.98, » 5.01, » 7.91.

Ihre Lösung färbt Beizen nicht. Die alkalischen Lösungen dieser und der vorhergehenden Verbindung sind karminrot.

Chlor- α -naphtochinoncyanessigsäureäthylester²⁾,



entsteht bei der Einwirkung von 2 Mol. Natriumcyanessigester auf

¹⁾ Gemeinsam mit Hrn. Th. Lässer.

²⁾ Gemeinsam mit Hrn. F. Michel.

1 Mol. 2,3-Dichlor- α -naphtochinon (192°) neben der durch den Austausch beider Chloratome gebildeten Bicyanessigesterverbindung. Die Trennung wird wie bei den entsprechenden Derivaten aus Dibromindon bewerkstelligt.

Gelbliche Krystalle, Schmp. 118°. Mit alkoholischem Alkali blaue Lösung.

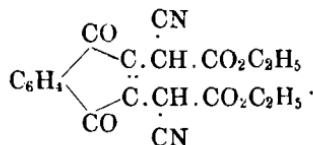
0.1947 g Sbst.: 0.4250 g CO₂, 0.0594 g H₂O.

0.1602 g Sbst.: 6.5 ccm N (17°, 775 mm).

0.2010 g Sbst.: 0.0960 g AgCl.

C₁₅H₁₀ClNO₄. Ber. C 59.30, H 3.29, Cl 11.68, N 4.61.
Gef. » 59.53, » 3.38, » 11.81, » 4.84.

α -Naphtochinonbicyanessigsäureäthylester¹⁾,



Röthliche Nadeln vom Schmp. 203—204°; blaue Alkalilösung.

0.1737 g Sbst.: 0.4037 g CO₂, 0.0694 g H₂O.

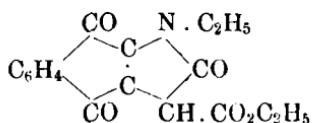
0.1623 g Sbst.: 10 ccm N (19°, 767 mm).

C₂₀H₁₆O₆N₂. Ber. C 63.16, H 4.21, N 7.37.
Gef. » 63.38, » 4.44, » 7.37.

Viel leichter aber, als durch den zweimaligen Eintritt der Malonester-(etc.)Gruppe lässt sich das zweite Halogenatom, also das in den halogenirten Malonestederivaten noch vorhandene Halogen, nachträglich durch einfachere austauschende Reste ersetzen. Dieses Verhalten stützt namentlich die oben bezüglich der räumlichen Ausdehnung der substituierenden Gruppen ausgesprochene Vermuthung. Aus dieser Reactionsreihe haben wir bisher namentlich die Einwirkung von Aminbasen, und zwar von Aethylamin als einem aliphatischen und *p*-Toluidin als einem aromatischen Beispiel studirt. Die Producte gewinnen dadurch interessante neue Beziehungen, dass die beiden ersetzbaren Halogenatome in dem 2,3-Dibrom- (bezw. Dichlor-) α -naphtochinon und dem Dibrom- (bezw. Dichlor-) indon benachbart stehen und daher geeignete Ersatzstücke auf einander unter Bildung neuer Ringschlüsse einwirken können.

¹⁾ Gemeinsam mit Hrn. F. Michel.

**Analkolid¹⁾ des
 α -Naphtochinonäthylamidomalonsäureäthylesters oder
 Aethylnaphthindolinonchinoncarbonsäureester²⁾.**



Brom- α -naphtochinonmalonester (1 g) wird in etwa 4—5 g Alkohol suspendirt, ca. 1 g 33-procentige Aethylaminlösung zugefügt und 15 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur verschlossen sich selbst überlassen. Hierauf filtrirt man die alkoholische Lösung vom Bodensatz ab und wäscht diesen mit wenig absolutem Alkohol. Den Rückstand auf dem Filter, welcher aus einem, nur in reinem Wasser löslichen blauen Natriumsalz und einem wasserunlöslichen rothen Körper besteht, wäscht man mit Wasser aus, wobei das bis dahin in Alkohol schwer lösliche Salz mit schön tiefblauer Farbe allmählich in Lösung geht, und fängt diese wässrige Lösung für sich auf. Schliesslich bleibt auf dem Filter, neben etwas unverändertem Bromnaphtochinonmalonester, eine wechselnde, meist sehr kleine Menge hübscher rother Krystalle zurück.

Das Hauptproduct der Reaction findet sich in der blauen wässrigen Lösung. Auf Zusatz von Essigsäure zu dieser fällt es als voluminöse, citronengelbe, käsite Masse aus. Aus Alkohol umkrystallisiert erhält man sie in gelben, seideglänzenden Nadeln, die bromfrei sind und bei 195° unter Zersetzung schmelzen.

0.1918 g Sbst.: 0.4588 g CO₂ 0.0849 g H₂O.

0.1802 g Sbst.: 0.4310 g CO₂ 0.0783 g H₂O.

0.1887 g Sbst.: 7.5 ccm N bei 20° und 755 mm.

C₁₇H₁₅NO₅. Ber. C 65.18, H 4.78 N 4.47.

Gef. » 65.24, 65.23, » 4.92, 4.83, » 4.51.

Diese Substanz löst sich, im Gegensatz zu den anderen Malonesterderivaten der Chinone, in kalten, verdünnten wässrigen Alkalien, Alkalicarbonat und Ammoniak mit blauer Farbe auf. Auffallenderweise färbt diese Verbindung auch Beizen, namentlich die Thonerdebeize, schön goldgelb.

Dieselbe Substanz wird auch erhalten, wenn man Chlornaphtochinonmalonester statt der Bromverbindung als Ausgangsproduct benutzt.

¹⁾ Die Namensbildung wird hier recht schwierig. Als Analkolid möge, entsprechend der Bezeichnung Anhydrid, die Ringbildung bezeichnet werden, welche unter Austritt eines Moleküls Alkohol statthat.

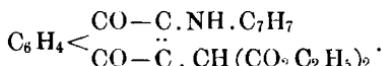
²⁾ Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dass hier auch eine tautomere Formel möglich ist.

Der obigen Formel nach zeigt die Verbindung denselben Ringschluss, welcher bereits bei der Malonester-Verbindung¹⁾ aus dem 4-Chlor-3-Aacetamido- β -naphtochinon beobachtet worden ist, und sich auch im unten Folgenden in ähnlicher Weise wiederholt.

Das bei der Darstellung dieser Verbindung aus Brom- α -naphtochinonmalonester als gleichzeitig entstehend erwähnte, rothe Nebenprodukt wurde bisher in zu kleiner Menge erhalten, um es gründlicher zu untersuchen. Es krystallisiert aus siedendem Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, in schönen rothen Prismen, die bei 131° schmelzen. In Alkalien ist es unlöslich. Es enthält Brom und Stickstoff. Die Brombestimmung ergab:

0.1744 g Sbst.: 0.1022 g AgBr.
Gef. 24.93 pCt. Br.

α -Naphthoquinonmalonester-*p*-toluidid²⁾,



Diese und die folgende Verbindung lassen sich gleich gut aus Brom- α -naphthoquinonmalonester wie aus der entsprechenden Chlorverbindung darstellen. Beim kurzen Kochen ihrer concentrirten alkoholischen Lösung mit einem beträchtlichen Ueberschuss an *p*-Toluidin entsteht die in der Ueberschrift genannte Verbindung. Nach dem Erkalten fällt auf Zusatz von Essigsäure zur Bindung des Toluidins und von Wasser die Verbindung in rothen Nadeln aus, welche in Alkohol leicht löslich sind und sich daraus unter Wasserzusatz leicht umkrystallisieren lassen. Sie schmelzen bei 122—124°.

0.1561 g Sbst.: 0.1064 g CO₂, 0.0801 g H₂O.
0.1911 g Sbst.: 5.9 ccm N bei 18° und 766 mm.
C₂₄H₂₃NO₆. Ber. C 68.40, H 5.46, N 3.22.
Gef. » 68.16, » 5.70, » 3.55.

In kalter wässriger Soda oder kaltem Alkali ist die Substanz unlöslich, beim Kochen geht sie allmählich mit blauer Farbe in Lösung. Nach dem Kochen mit Alkali scheidet sich beim Erkalten ein blaues Kaliunsalz aus, oft bis zum Gerinnen der Flüssigkeit. Abfiltrirt löst es sich in reinem kaltem Wasser mit blauer Farbe; Säure fällt gelbe Flocken, welche im Gegensatz zur Ausgangsubstanz Beizen (Thonerde gelb) schwach anfärben.

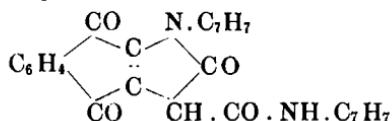
Kocht man Brom- α -naphthoquinonmalonester mit concentrirter alkoholischer Toluidinlösung etwa 1/2 Stunde lang auf dem Sandbade,

¹⁾ Diese Berichte 32, 265. Der Name der Substanz ist daselbst in Folge eines Druckfehlers als Anilid statt als Anolid (besser Analolid) des 3-Aacetamido- β -naphtochinonmalonesters aufgeführt.

²⁾ Gemeinsam mit Hrn. E. Hoyer.

so entsteht eine zweite Verbindung, welche durch ihre Unlöslichkeit in Alkohol und ihren hohen Schmelzpunkt sich leicht von der ersten unterscheidet. Aus Eisessig krystallisiert, bildet sie rothe Nadeln, die bei 285° schmelzen. Wie die Analyse zeigt, liegt das

Analkolid des *p*-Toluido- α -naphtochinonmalontoluids oder *p*-Tolylnaphtindolinonchinoncarbonsäuretoluid¹⁾,



vor, welches bei der höheren Temperatur und der weiteren Einwirkung des Toluidins aus der vorigen Verbindung durch Ringschluss unter Alkoholaustritt und Umwandlung der Säureester- in die Säuretoluid-Gruppe entstanden ist. In Alkali ist die Verbindung unlöslich.

0.1970 g Sbst.: 0.5407 g CO₂, 0.0908 g H₂O.

0.1902 g Sbst.: 10 cem N (17°, 769 mm).

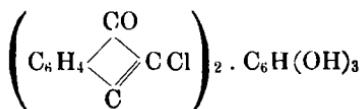
C₂₇H₂₀N₂O₄. Ber. C 74.31, H 4.60, N 6.42.

Gef. » 74.87, » 5.13, » 6.20.

In allgemeinerer Weise werden sich die beiden Halogenatome aus den Dihalogen-Indonen und -Chinonen jedenfalls noch herausnehmen lassen, wenn man die Malonesterreactionen bei höherer Temperatur durchführt. Allerdings erfordert das Gelingen dieser Reactionen noch manche Kunstgriffe, die ich bisher noch nicht alle genügend studirt habe. Hier mögen daher nur noch die mit der Einwirkung von Resorcin erzielten Erfolge Platz finden.

Die Untersuchung dieser Verbindungen bietet von dem Gesichtspunkt aus erhöhtes Interesse, dass sich bei dem Phloroglucinderivat die in meiner letzten Mittheilung geäußerte Vermuthung bestätigt hat, wonach das Phloroglucin in den Rest des Chlorindons nicht ätherartig mittels des Hydroxylsauerstoffs, sondern mittels des Benzolkohlenstoffs eingreift, also in seiner sogen. tautomeren Form reagirt. In beiderlei Weise verhält sich nun das Resorcin.

Bevor ich hierzu übergehe, erscheint es geeignet, den von Hrn. F. Wiedermann und mir für die Constitution des »Bischlorindonphloroglucins« als

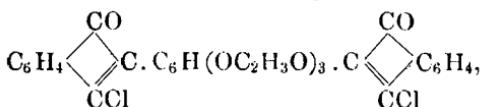


geföhrten Nachweis beizubringen, welcher in der Bildung eines Triacetylproductes liegt.

¹⁾ Gemeinsam mit Hrn. E. Hoyer.

Bei der Acetylierung des Bischlorindonphloroglucins mittels Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat darf man nur ganz kurze Zeit, etwa $\frac{1}{2}$ Minute kochen, weil sich sonst leicht ein anderes, noch nicht näher untersuchtes Product bildet. Die wie gewöhnlich aus dem Reactionsgemisch isolirte Verbindung wird in kochendem Eisessig, unter Vermeidung längeren Kochens, gelöst und krystallisiert, dann als schwer lösliche, gelbe Säulchen heraus, während das Nebenprodukt in der Mutterlauge bleibt. Das

Bischlorindontriacyethylphloroglucin,

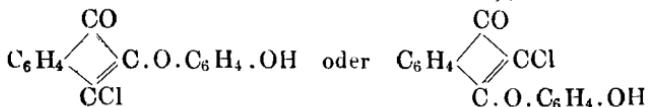


schmilzt bei 203° .

$\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{O}_8$. Ber. C 62.39, H 3.12, Cl 12.30.
Gef. » 62.10, 62.06, » 3.41, 3.26, » 11.77, 12.36.

Kaltes alkoholisches Kali entacetyliert die Verbindung allmählich.

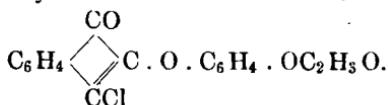
Chlorindonresorecinäther¹⁾,



Aus 1 Mol.-Gew. Dichlorindon, 2 Mol.-Gew. Resorcin und 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat in der Kälte dargestellt. Das unschön violettrethe Reactionsgemisch giebt mit Essigsäure und Eiswasser eine bald erstarrende Milch. Beim Umkrystallisiren erst aus Alkohol, dann aus Benzol gelbe, bei $163-164^{\circ}$ schmelzende Nadelchen.

0.1986 g Sbst.: 0.1017 g AgCl.
0.1858 g Sbst.: 0.4510 g CO₂, 0.0580 g H₂O.
C₁₅H₉ClO₃. Ber. C 66.05, H 3.30, Cl 13.03.
Gef. » 66.21, » 3.47, » 12.67.

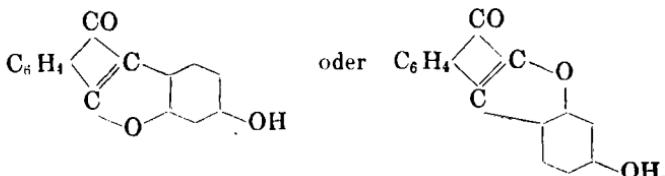
Acetylchlorindonresorecinäther¹⁾,



Gelbe Nadeln, unlöslich in kaltem wässrigem Kali. Schmelzpunkt 97-98°. Die Analyse zeigt wohl, dass die Verbindung 1 Acetyl enthält, obwohl die Zahlen für 2 Acetyle noch ziemlich nahe liegen.

0.1925 g Sbst.: 0.4589 g CO₂, 0.0614 g H₂O.
0.1803 g Sbst.: 0.0790 g AgCl.
C₁₇H₁₁O₄Cl. Ber. C 64.86, H 3.50, Cl 11.29.
Gef. » 65.01, » 3.54, » 10.83.

¹⁾ Gemeinsam mit Hrn. F. Wiedermann.

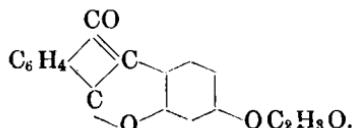
Anhydroindonresorcinäther¹⁾,

Beim Zusatz einer concentrirten alkoholischen Lösung von ca. $1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Resorcin und 4 Mol.-Gew. Natriumäthylat zur kochenden Lösung von 1 Mol.-Gew. Dichlorindon färbt sich die Lösung blauviolett. Man kocht noch 2–3 Minuten, kühlte schnell ab und fällt mit Aether das blaue Natriumsalz der neuen Verbindung aus. Aus der Lösung des letzteren in Wasser fällt Säure rothe Flocken, die aus verdünntem Alkohol in rothen Nadelchen erhalten werden. Ein Schmelzpunkt ist wegen Schwärzung der Substanz nicht erkennbar. Die Substanz löst sich auch in kalter Soda mit blauer Farbe. Sie ist chlorfrei. Die Ausbeute lässt noch zu wünschen übrig.

0.1874 g Sbst.: 0.5239 g CO₂, 0.0589 g H₂O.

C₁₅H₈O₃. Ber. C 76.27, H 3.39.

Gef. » 76.27, » 3.49.

Anhydroacetylindonresorcinäther¹⁾,

Hellrothe verfilzte Nadeln. Schmp. 191–192°. In wässrigem Alkali unlöslich, leicht löslich dagegen in kaltem alkoholischem Kali mit rother Farbe.

0.1772 g Sbst.: 0.4739 g CO₂, 0.0603 g H₂O.

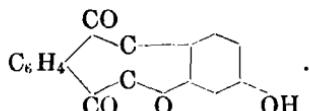
C₁₇H₁₀O₄. Ber. C 73.38, H 3.75.

Gef. » 72.94, » 3.78.

Der erst entstandene, gechlorte Resorcinäther spaltet daher in der zweiten Phase sein Chloratom mit einem der Hydroxylgruppe benachbarten Kernwasserstoff des Resorcins als Salzsäure ab, so einen mittleren Furanring bildend. Man könnte die Verbindung auch vom Cumaron aus benennen.

In ähnlicher Weise wurden dargestellt:

¹⁾ Gemeinschaftlich mit Hrn. F. Wiedermann.

Anhydro- α -naphtochinonresorcin¹⁾,

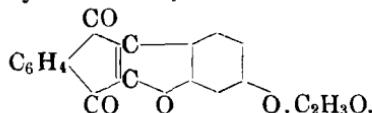
Die Substanz ist sehr schwer löslich in Alkohol und krystallisiert aus Eisessig in röthlichen, über 300° schmelzenden Nadeln. In Sodalösung sowohl wie in kaltem wässrigem Alkali löst sie sich mit blauer Farbe.

0.1935 g Sbst.: 0.5110 g CO₂, 0.0553 g H₂O.

0.1717 g Sbst.: 0.4542 g CO₂, 0.0496 g H₂O.

C₁₆H₈O₄. Ber. C 72.73, H 3.03.

Gef. » 72.04, 72.14, » 3.15, 3.21.

Acetylanhydro- α -naphtoquinone resorcin¹⁾,

Gelbe, schwer lösliche Nadeln aus Eisessig, Schmp. 289°.

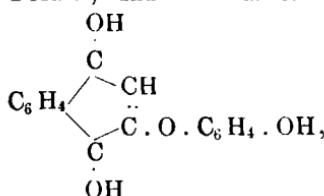
0.1717 g Sbst.: 0.4394 g CO₂, 0.0523 g H₂O.

0.2033 g Sbst.: 0.5235 g CO₂, 0.0619 g H₂O.

C₁₈H₁₀O₅. Ber. C 70.59, H 3.27.

Gef. » 69.77, 70.24, » 3.38, 3.30.

In naher genetischer Beziehung zum Anhydro- α -naphtoquinonresorcin steht offenbar eine Verbindung, welche P. Friedländer und S. Blumenfeld²⁾ durch Condensation von α -Naphtochinon und Resorcin in Eisessig mittels verdünnter Schwefelsäure erhalten haben. Nach den wenigen, darüber vorliegenden Angaben ist es eine farblose Verbindung von der Zusammensetzung C₁₆H₁₂O₄, also 4 Wasserstoffen mehr als die obige Formel, und der wahrscheinlichen Constitution:



welche die bemerkenswerthe Eigenschaft besitzt, sich in Alkali unter dem Einfluss des Luftsauerstoff's mit blauer Farbe zu lösen. Isolirt scheinen Friedländer und Blumenfeld dieses Oxydationsproduct nicht zu haben, vielleicht weil es sich auf diesem Wege zu schwer gewinnen lässt; daher lässt sich vor der Hand nicht angeben, ob es mit unserm

¹⁾ Gemeinsam mit Hrn. E. Hoyer.

²⁾ D. R.-P. 96565 und diese Berichte 30, 1464 und 2563.

Anhydro- α -naphtochinonresorcin identisch ist. Wahrscheinlich hat es aber noch 2 Wasserstoff mehr, als unsere Verbindung und den Cumaronring noch nicht geschlossen.

Vom Glutaconsäureester, $\text{CO}_2\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{R}$, hat kürzlich Henrich¹⁾ den überraschenden Nachweis erbracht, dass dessen Methylengruppe, obwohl sie nicht mit zwei Carbonylen in direkter Verbindung steht, doch die meisten Reactionen der Methylengruppe des Malonesters theilt. Mit freundlicher Genehmigung des Hrn. Henrich und zum Theil mit von ihm herrührendem Glutaconsäureester haben Hr. Langer und ich festgestellt, dass die Analogie auch noch in unserer Reaction, gegen halogenirte Chinone und Indone, fortbesteht. Gegen Dichlorindon reagirt der Glutaconester in Natriumäthylatlösung violet, gegen Dibromindon blau (dagegen Malonester roth), gegen Dibrom- α -naphtochinon blau. Bei gleichbleibender Reaction ändert sich daher z. Th. der Farbenton durch die Verschiedenheit des eingefügten Stücks. Von weiteren Versuchen mit Glutaconester haben wir aus Mangel an Material vorläufig Abstand nehmen müssen. Bei dieser Gelegenheit hat Hr. Langer noch festgestellt, dass auch Dicarboxyglutaconsäureester, der allerdings ja ein wahrer Malonester ist, mit Dibromindon unsere Farbenreaction zeigt.

Dagegen ist es mir bisher nicht gelungen, die Cumarine, Cumaron und Flavone den Chinonen entsprechend zur Malonesterreaction zu verwerthen.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

133. Carl Linde: Zur Geschichte der Maschinen für die Herstellung flüssiger Luft.

(Eingegangen am 24. März.)

Von befreundeter Seite werde ich auf den nachstehenden Satz aufmerksam gemacht, welchen Hr. Prof. Ramsay in diesen »Berichten« (Bd. 31, S. 3116) ausgesprochen hat: »Hr. Dr. Hampson, der Erfinder einer sehr einfachen und zweckmässigen Maschine zur Erzeugung flüssiger Luft, welche auf demselben Principe wie diejenige des Hrn. Linde beruht, hatte die Güte, mir grössere Quantitäten flüssiger Luft zur Disposition zu stellen«; dieser Satz ist durch die Fussnote ergänzt: »Diese Maschine wurde in England schon einige Wochen früher, als Hr. Linde sein deutsches Patent genommen hatte, patentirt.«

¹⁾ Diese Berichte 32, 668.