

323. C. Liebermann und S. Schlossberg: Ueber Meldola und Hughes' Bromindonderivate.

(Eingeg. am 13. Juli; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

[II. Mittheilung.]

In unserer ersten Mittheilung¹⁾ über diesen Gegenstand haben wir gezeigt:

1. Dass das von Meldola und Hughes²⁾ beschriebene »Perinaphtochinon« keineswegs ein Naphtochinon, sondern ein Binaphtochinon ist.

2. Dass die bei der Oxydation des Dibrom- α -naphtols nach Meldola und Hughes als Hauptproduct entstehende Substanz zwar alle von diesen Autoren ihr zugeschriebenen Eigenschaften besitzt, dass sie sich aber nach unsren Versuchen und Analysen stets als Monobromnaphtochinon, $C_{10}H_8BrO_2$ und nie als Bromindon, C_9H_8BrO erwies, wofür sie Meldola und Hughes mit dem nachträglichen Hinweis³⁾ ausgeben, dass sie bisweilen kleine Mengen Bromnaphtochinon enthalte.

Unsere damalige Abhandlung schlossen wir damit, dass wir trotz unseres gegentheiligen Befundes vor der Hand nicht bestreiten wollten, dass möglicherweise doch unter abweichenden Versuchsbedingungen Meldola und Hughes Bromindon erhalten haben könnten; dass wir uns aber hierüber wie über die von Meldola und Hughes aus ihrem Bromiudon dargestellten Derivate weitere Untersuchungen vorbehielten.

Kurz nach unserer Mittheilung hat Hr. Meldola⁴⁾ eine Notiz in den Berichten veröffentlicht, in der er unsere Widerlegung seiner und Hughes' Arbeit als vollständig richtig anerkennt. Auch sei er selbst durch eigene Arbeiten zu denselben Resultaten wie wir gekommen, deren Veröffentlichung nur zufällig — allerdings 9 Jahre nach der unrichtigen Arbeit — so verzögert worden sei, dass wir ihm durch unsere Publication zuvorgekommen seien. Die Unrichtigkeit seiner und Hughes' früheren Analysenresultate erklärt Meldola nicht, dagegen ist er der Ansicht, dass bei der Entstehung des Bromindons aus Dibrom- α -naphtol in seiner und Hughes' früherer Arbeit besondere Bedingungen eingehalten worden sein müssten, die wieder aufzufinden ihm noch nicht möglich war. Er habe seit 1890 zahlreiche Versuche in dieser Richtung angestellt, jedoch immer nur Bromnaphtochinon erhalten.

Wir haben nun die Frage zu lösen versucht, ob Meldola und Hughes, bei ihrer Arbeit im Jahre 1890, überhaupt Bromindon in

¹⁾ Diese Berichte 32, 546.

²⁾ Chem. Soc. Journ. N. S. Bd. 57, 393, 631, 808.

³⁾ Ebendaselbst S. 631.

⁴⁾ Diese Berichte 32, 868.

Händen gehabt hätten. Diese Frage müssen wir jetzt dahin beantworten, dass dies nicht der Fall war, sondern dass auch die 1890 von Meldola und Hughes erhaltene Verbindung kein Bromindon, sondern Monobromnaphtochinon gewesen ist.

Von ihrem Bromindon haben nämlich 1890 Meldola und Hughes eine Anzahl wohldefinirter und krystallisirter Abkömmlinge — ein Anilid, ein Bromoxyindon, ein Naphtylamid und ein Benzylamid — beschrieben und analysirt. Wenn diese Verbindungen in gleicher Weise auch aus unserem Bromnaphtochinon entstanden, und sich auch mit analogen Verbindungen aus andern Naphtochinonderivaten als identisch erweisen liessen, so fällt jeder Grund, sie vom Indon abzuleiten, fort. Dann müssten aber ferner auch die Analysen darüber entscheiden, ob es sich um Indon- oder Naphtochinon-Derivate handle, da deren berechneter Prozentgehalt wenigstens für einzelne Elemente recht beträchtliche (z. B. im Bromgehalt um $2\frac{1}{4}$ — 4 pCt.) Unterschiede ergiebt. Freilich blieben dann die Analysenzahlen von Meldola und Hughes zum Theil unverständlich.

Von den Derivaten haben Meldola und Hughes am ausführlichsten und ganz genau das sehr charakteristische »Bromindonanilid« und das »Bromoxyindon« beschrieben. Wir konnten feststellen, dass ihre diesbezügliche Beschreibung Wort für Wort auf unsere Verbindungen aus Monobromnaphtochinon passt. Ausserdem sind diese Verbindungen, wie auch der directe Vergleich mit von Hrn. cand. chem. H. Ihlder freundlichst für uns aus Dibrom- α -naphtochinon dargestellten Präparaten zeigte, identisch mit den schon lange bekannten, aus Dibrom- α -naphtochinon, und es bleibt schwer verständlich, wie die Identität des Anilids Meldola und Hughes entgehen konnte, da sie in einer ihrer Arbeiten für einen andern Vergleich das Anilid aus Dibromnaphtochinon selbst darstellten. Ferner stimmen unsere Analysen in allen Fällen ganz scharf auf die Naphtochinonderivate, d. h. auf Bromnaphtochinonanilid, statt auf Bromindonanilid und auf Bromoxynaphtochinon, statt auf Bromoxyindon. Dasselbe gilt auch noch in jeder Hinsicht für das (β)-Naphtylaminderivat, nur dass dasselbe vom Dibromnaphtochinon aus bisher noch nicht bekannt war, und erst vergleichshalber von Hrn. Ihlder dargestellt worden ist.

Schwieriger ist die Entscheidung betreffs der Benzylamidoverbindung. Hier erhielten wir zwar auch ein schön krystallisiertes Benzylamid, auf das die Beschreibung von Meldola und Hughes sehr gut passt. Aber unsere Verbindung erwies sich als bromfrei, während Meldola und Hughes 25 pCt. Brom in ihrer Verbindung fanden. Die starke Base Benzylamin wirkt nämlich auf Monobromnaphtochinon ganz anders ein als die schwachen Basen Anilin und β -Naphtylamin. Während die letzteren das Brom nicht herausnehmen, sondern für den benachbarten Wasserstoff in das Monobromnaphtochinon eintreten,

ersetzt der Benzylaminrest das Bromatom. Dagegen konnte Hr. Ihlder aus Dibromnaphtochinon ein Monobromnaphtochinonbenzylamid darstellen, welches aber in den Eigenschaften mit der Verbindung von Meldola und Hughes nicht übereinstimmt. Da ein Monobromindon bis jetzt nicht bekannt ist, war Hr. cand. F. Wiedermann so freundlich, für uns Benzylamin auf Dibromindon einwirken zu lassen. Man erhält so ein Bromindonbenzylamid, welches noch leidlich zu den wenigen von Meldola und Hughes für ihre Verbindung angegebenen Eigenschaften stimmen würde. Bei der grossen Aehnlichkeit derartiger Verbindungen dürfte diese theilweise Ueber-einstimmung aber rein zufällig sein.

Die Ursache für Meldola und Hughes' abweichende Analysenzahlen der obigen Verbindungen haben wir nicht auffinden können. Die Stickstoff- und Wasserstoff-Bestimmungen bleiben allerdings bei der Aehnlichkeit der Formel für die Frage ausser Betracht, und die Abweichungen im Kohlenstoffgehalt liessen sich wohl auch noch aus nicht ganz reinen Substanzen herleiten; im Bromgehalt sind die Abweichungen hierfür aber doch zu bedeutend.

Ebenso wie das Monobromindon sind daher die Indonderivate von Meldola und Hughes aus der Indonliteratur zu streichen und so weit dies nicht bereits der Fall, unter die Naphtochinonabkömmlinge einzureihen. Dieses Resultat hat aber ein über die Frage der Rubricirung hinausgehendes Interesse. Es führt zu dem Schluss, dass der Naphthalinkern denn doch eine weit geringere Tendenz zum Uebergang in den Indonkern besitzt, als man zum Theil mit auf Grund der widerlegten Arbeit von Meldola und Hughes bisher angenommen hat.

Das von uns aus der Oxydation des Dibromnaphthols erhaltene Monobromnaphtochinon erwies sich in dem Reinheitszustand, in dem es für die folgenden Versuche verwendet wurde, als eine ganz einheitliche Substanz. Der Schmelzpunkt, der bei 129—130° lag, variierte dann in den einzelnen auf einander folgenden Krystallisationen nur noch um nicht mehr als 1—2 Grade, die einzelnen Anschüsse hatten die gleiche Zusammensetzung.

I. Anschuss: 0.2016 g Sbst.: 0.3718 g CO₂, 0.0412 g H₂O.

0.1682 g Sbst.: 0.1340 g AgBr.

II. Anschuss: 0.2182 g Sbst.: 0.1734 g AgBr.

C₁₀H₅BrO₂. Ber. C 50.63, H 2.11, Br 33.75.

Gef. » 50.29, » 2.27, » 33.90, 33.81.

Die Ausbeute an Dibromnaphtochinon vom Schmp. 216—218° beim weiteren Bromiren der Verbindung betrug 94 pCt. der Theorie. Auch diese Verbindung war vollständig einheitlich:

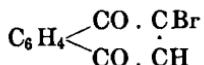
I. Auschuss: 0.2165 g Sbst.: 0.2550 g AgBr.

II. Auschuss: 0.2150 g Sbst.: 0.2521 g AgBr.

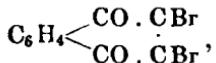
III. Auschuss: 0.1405 g Sbst.: 0.1676 g AgBr.

$C_{10}H_4Br_2O_2$. Ber. Br 50.60. Gef. Br 50.12, 49.87, 50.74¹⁾.

Ueber die Constitution unseres Brom- α -naphtochinons haben wir uns in der vorigen Abhandlung nicht eingehender geäussert, da sie durch seinen schon von Meldola und Hughes constatirten Uebergang in das 2.3-Dibrom- α -naphtochinon so gut wie gegeben ist. Wir haben es aber jetzt, im Lauf der oben skizzirten Versuche, noch genau mit dem Brom- α -naphtochinon von Zincke und Schmidt²⁾ identifizirt, welches diese aus Naphtochinondibromid erhielten, und für das sie die gleiche Umwandlung in Dibromnaphtochinon, Bromnaphtochinonanilid und Bromoxynaphtochinon angeben, welche wir hier durchgeführt haben. Aus dem nach Zincke und Schmidt dargestellten Monobromnaphtochinon haben wir auch noch das Naphtylamid und das Benzylamid dargestellt und mit den entsprechenden Verbindungen aus unserem Bromnaphtochinon identisch befunden. Unserm Bromnaphtochinon kommt also die Formel:



zu. Bei dieser Gelegenheit möchten wir nicht unterlassen, auf ein eigenthümliches, theoretisch unerwartetes Verhalten dieser Verbindung sowohl als des zugehörigen Dibrom- α -naphtochinons,



hinzuweisen. Obwohl in letzterem beide Bromatome theoretisch denselben chemischen Werth haben sollten, tauscht sich doch nur das eine besonders leicht gegen aromatische Amine, und in der ungeheueren Anzahl der von dem Einen von uns beschriebenen³⁾ und noch zu beschreibenden »Malonesterreactionen« gegen die entsprechenden Reste aus⁴⁾. Man könnte annehmen, dass durch den Eintritt dieser Reste das zweite Bromatom erst unbeweglich geworden ist. Diese Erklärung ist aber unzulässig, da das eine Bromatom in dem obigen Monobromnaphtochinon ebenso und zwar so unbeweglich ist, dass es sich mit aromatischen Aminen nicht umsetzt, sondern dies dem benachbarten Kernwasserstoff überlässt, der sich bei der Reaction von verdünntem Alkali unter Bildung von Bromoxynaphtochinon⁵⁾ sogar zu Hydroxyl

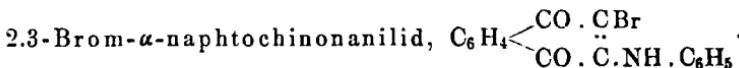
¹⁾ Einige der obigen Bestimmungen hat Hr. cand. H. Hirsch für uns ausgeführt.

²⁾ Diese Berichte 27, 2758. ³⁾ Diese Berichte 32, 260 u. 916.

⁴⁾ Dasselbe gilt für das 2.3 Dichlor- α -naphtochinon.

⁵⁾ Zincke und Schmidt (l. c.).

oxydirt. Bei der Gleichheit der beiden Stellungen 2 und 3 lässt sich eine Erklärung für dieses Verhalten wohl nur so geben, dass lediglich die Summe und Stellung der beiden Bromatome und Ketosauerstoffe hinreicht, den Zustand hervorzurufen, welcher dem einen Bromatom die ungemein leichte Reactionsfähigkeit ertheilt.



Diese Verbindung entsteht in ganz gleicher Weise sowohl aus unserem als aus Zincke und Schmidt's Monobromnaphtochinon und aus Dibromnaphtochinon (218°), aus welchem Miller¹⁾ sie zuerst dargestellt hat. Das »Bromindonanilid« von Meldola und Hughes ist nichts Anderes als diese Verbindung. Entsprechend Meldola und Hughes' ausführlicher Schilderung ihrer Verbindung, der wir kaum etwas hinzuzufügen haben, bildet sie glänzende, rothe Nadeln, die bei 190° — richtiger 194° — schmelzen und sich mit vorübergehend violetter Farbe in heissem, verdünntem, wässrigem Alkali lösen²⁾. Beim Kochen verschwindet die Farbe unter Auftreten des Geruchs nach Phenylisonitril und es bildet sich Bromoxynaphtochinon (Meldola und Hughes' »Bromoxyindon«). — Von dem Bromindonanilid von Roser und Haseloff haben Meldola und Hughes ihr Anilid bereits für verschieden erklärt.

Unser Bromnaphtochinonanilid ergab uns folgende Zahlen:

0.2437 g Sbst.: 0.5269 g CO₂, 0.0695 g H₂O.

0.1927 g Sbst.: 0.1091 g AgBr.

0.1525 g Sbst.: 0.0846 g AgBr.

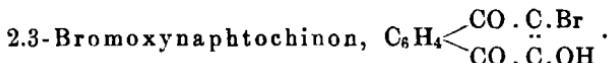
C₁₆H₁₀NO₂Br. Ber. C 58.53, H 3.04, Br 24.39.

Gef. » 58.84, » 3.17, » 24.09, 23.60.

Dagegen berechnet sich für ein Indonderivat

C₁₅H₁₀NOBr. Ber. C 60.00, H 3.33, Br 26.66, N 4.66.

Meldola und Hughes fanden im Durchschnitt je zweier Analysen { » 59.68, » 3.31, » 26.80, » 4.58.



Da der Uebergang des Anilids in diese Verbindung, sowie das Bromoxynaphtochinon selbst gut charakterisiert sind, wurde auch diese Verbindung genau untersucht. Dies schien uns um so angezeigt, als der bei ihrer Bildung aus dem Anilid auftretende Isonitrilgeruch die Möglichkeit der Abspaltung eines Kohlenstoffatoms und eines dadurch

¹⁾ Diese Berichte 17, Ref. 355.

²⁾ Sehr schön charakteristisch und haltbar wird diese violette Farbreaction, wenn man die kalte alkoholische Lösung des Bromnaphtochinonanilids mit etwas alkoholischem Alkali versetzt.

bewirkten Uebergangs des Naphtochinonderivats in ein Indonproduct näher legt. Bei der Darstellung aus unserem Anilid verfahren wir ganz nach Meldola und Hughes' detailliirten Angaben und bestätigten alle von ihnen angegebenen Einzelheiten. Zur Erzielung einer guten Ausbeute wendet man zweckmässig starkes wässriges Kali (2—3 Vol. Wasser auf 1 Vol. analytischer Kalilauge (3 : 5)) an und kocht nur ganz kurz auf, bis die Farbe der Lösung schön braun geworden ist, kühlst sofort ab und fällt mit verdünnter Schwefelsäure. 1 g Anilid gab über 0.7 g der Oxyverbindung oder mehr als 90 pCt. der Theorie¹⁾.

Man krystallisiert die Verbindung um, indem man sie in einer sehr geringen Menge Alkohol heiß löst, viel Wasser zusetzt und mit Blutkohle kocht. Dem Filtrat setzt man zweckmässig einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt etwas höher, als ihn Meldola und Hughes für ihre Verbindung angeben, nämlich statt bei 191—192° bei 196—197°. Letzteres stimmt mit der Schmelzpunktsangabe von Merz und Diehl²⁾ sowie Zincke für Bromoxynaphtochinon überein.

Wir fanden:

0.2184 g Sbst.: 0.3811 g CO₂, 0.0472 g H₂O.

0.1769 g Sbst.: 0.1305 g AgBr.

C₁₀H₅BrO₃. Ber. C 47.43, H 1.97, Br 31.62.

Gef. » 47.52, » 2.38, » 31.39.

während Meldola und Hughes' Formel C₉H₅BrO₂ verlangt:
C 48.00, H 2.22, Br 35.55

und sie auch die dementsprechenden Zahlen fanden.

Da Meldola und Hughes auch das Baryumsalz ihrer Verbindung dargestellt und analysiert haben, haben wir dies in gleicher Weise mit unserer — durch Kochen mit Wasser und Baryum-carbonat gewonnenen — Verbindung gethan. Den Angaben ganz entsprechend, krystallisiert das Baryumsalz in prächtigen, orangefarbenen, in der Kälte schwer löslichen, wasserhaltigen Nadeln, von denen das heiße Filtrat beim Abkühlen ganz erstarrt. Meldola und Hughes versuchten, aus ihrem Salz das Krystallwasser bei 140—150° auszutreiben, gelangten aber nur von einem Salz mit angeblich 7 Mol. zu einem solchen mit 5 Mol. Wasser.

Das beim Trocknen roth werdende Salz ist äusserst hygroskopisch und muss in geschlossenen Gefässen gewogen werden; an der Luft zieht es schnell wieder Krystallwasser an und färbt sich wieder gelb. Beim Trocknen auf 185° konnten wir noch keine tiefgehende Zer-

¹⁾ Hieraus ergiebt sich, dass die Isonitrilabspaltung lediglich von einer Nebenreaction herröhrt.

²⁾ Diese Berichte 11, 1057.

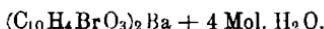
setzung bemerkten, bei 200° schien aber eine solche einzutreten. Wir fanden es zweckmässig, die Substanz bei 160—165° bis zur Gewichtsconstanz (ca. 20 Stunden) zu trocknen:

Lufttrocken enthält das Salz, dessen Krystallwassergehalt anderwärts bisher nicht bestimmt war, 4 Mol. Wasser.

0.1996 g lufttr. Salz: 0.0652 g BaSO₄.

0.1222 g lufttr. Salz: 0.0134 g H₂O.

0.1036 g entwässertes Salz: 0.0375 g BaSO₄.



Ber. lufttr. Ba 19.26, H₂O 10.09; wasserfrei Ba 21.42.

Gef. » » 19.23, » 10.99; » » 21.30.

Genau dieselben Zahlen fand Hr. Ihlder für aus Dibromnaphto-chinon dargestelltes Bromoxynaphtochinonbaryum.

0.2856 g lufttr. Salz: 0.0936 g BaSO₄.

0.4694 g lufttr. Salz: 0.0529 g H₂O.

0.2891 g entwässertes Salz: 0.0865 g BaSO₄.

Ber. lufttr. Ba 19.26, H₂O 10.09; wasserfrei Ba 21.42.

Gef. » » 19.29, » 10.99; » » 21.30.

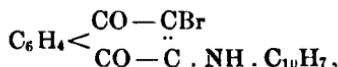
Die Angaben von Merz und Diehl, dass das durch Chlorbaryum gefällte Baryumsalz wasserfrei ist, konnten wir nicht bestätigen.

Dass dies Bromoxynaphtochinon bei der Oxydation Phtalsäure liefert, ist zwar schon mehrfach¹⁾ angegeben; bei der Wichtigkeit dieser Substanz für zahlreiche Stellungsfragen in der Naphtalinreihe schien es uns aber zweckmässig, die Phtalsäure daraus, um jede Verwechslung mit den Oxyphthalsäuren unmöglich zu machen, sogar zu analysiren. Mit kaltem Permanganat giebt das Bromoxynaphtochinon wohl nahezu quantitativ Phtalsäure, denn nach zweimaligem Umsublimiren wurden noch 66 pCt. der theoretischen Menge am analysieren Phtalsäureanhydrid von den bekannten Eigenschaften erhalten:

0.1676 g Sbst.: 0.3940 g CO₂, 0.0431 g H₂O.

C₈H₄O₃. Ber. C 64.86, H 2.70. Gef. C 64.44, H 2.85.

2.3-Brom- α -naphtochinon- β -naphtylamid,



Eigenschaften wie bei Meldola, nur stieg der Schmelzpunkt, den Meldola und Hughes, mit ausdrücklicher Reserve wegen Dunkelns und Sinterns der Substanz, bei 151° angeben, wo auch wir ihn bei roherer Substanz beobachteten, nach mehrfachem Umkristallisiren

¹⁾ O. Miller, Jahresber. 1885, 1670.

bis gegen 128°, doch bleibt er schwer zu sehen. Dieselben Eigenschaften zeigte die von Hrn. Ihlder vom Dibrom- α -naphtochinon aus dargestellte Substanz.

Unsere Analysen ergaben:

0.1743 g Sbst.: 0.4068 g CO₂, 0.0542 g H₂O.

0.1570 g Sbst.: 0.0753 g AgBr.

0.1424 g Sbst.: 0.0700 g AgBr.

C₂₀H₁₂BrNO₂. Ber. C 63.49, H 3.17, Br 21.16.

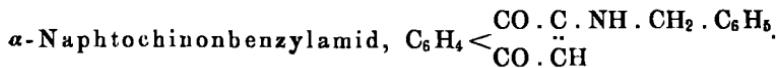
Gef. • 63.62, » 3.45, » 20.46, 20.85.

Meldola und Hughes' Formel verlangt C 65.14 pCt. und 22.85 pCt. Brom; sie haben aber nur den Stickstoff bestimmt.

Dieselben Zahlen erhielt Herr Ihlder für die Vergleichsverbindung.

Gef. C 63.42, H 3.64, Br 20.85.

Dagegen ergab Dibromindon ein ganz verschiedenes β -Naphtylamid.



Die Verbindung aus unserem Monobromnaphtochinon bildet schön glänzende, orangerothe Nadeln vom Schmp. 154°, umkrystallisiert 156°. Sie ist bromfrei. Meldola und Hughes geben für ihre bromhaltige Verbindung gleichfalls den Schmp. 154° an.

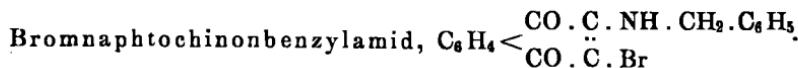
0.1933 g Sbst.: 0.5483 g CO₂, 0.0897 g H₂O.

0.1954 g Sbst.: 0.5534 g CO₂, 0.0875 g H₂O.

C₁₇H₁₃NO₂. Ber. C 77.56, H 4.94, N 5.32.

Gef. » 77.33, 77.22, » 5.15, 4.97, » 5.62.

Dagegen erhielt Hr. Ihlder aus Dibromnaphtochinon ein ganz anderes Product, welches bromhaltig ist und aus Alkohol in orangerothen Prismen krystallisiert, die bei 109° schmelzen. Es ist:



C₁₇H₁₂BrNO₂. Ber. C 59.65, H 3.51, Br 23.39.

Gef. » 59.53, • 3.74, » 22.96.

Organisches Laboratorium d. Techn. Hochschule zu Berlin.
